ENCYCLOPÉDIE
CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. **ARSON** et **AUDOUIN**, ingénieurs en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du Gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. direct. de la maison Christophle; **M. BOURGEOIS**, préparat. du cours de chimie organ. au Muséum
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; **BOUTAN**, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du Gaz; **AD. CARNOT**, directeur des études de l'École des mines
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; **CLEVE**, prof. à l'Université d'Upsal; **CH. CLOEZ**, répét. à l'Éc. polytech
CUMENGE, ingén. en chef des mines; **CURIE (J.)**, maître de confér. à la Faculté des sciences de Montpellier
DEBIZE, ingénieur en chef des manufactures de l'État; **DEBRAY**, membre de l'Institut
DECAUX, directeur des teintures des manufactures de l'État; **DEHÉRAIN**, professeur au Muséum
DITTE, profess. à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la Chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique; **DUQUESNAY**, ingénieur des manufactures de l'État
EUVERTE, direct. des forges de Terre-Noire; **FUCHS**, ingénieur en chef des mines
DE FORCRAND, docteur ès sciences; **GAUDIN**, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie
GIRARD, directeur du Laboratoire municipal; **GRANDEAU**, direct. de la station agron. de Nancy
L. GRUNER, inspecteur général des mines; **GUNTZ**, docteur ès sciences
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain; **JOANNIS**, docteur ès sciences
JOLY, maître de conférences à la Sorbonne; **JOULIE**, pharmacien en chef de l'hospice Dubois
JUNGFLEISCH, prof. à l'École de pharm.; **KOLB**, administrat. de la Soc. des manuf. des produits chim. du Nord
LEMOINE, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
LEIDIE, pharm. en ch. de l'hôpital Necker; **LODIN**, ing. des mines; **MALLARD**, profess. à l'École des mines
MARGOTTET, professeur à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du Conseil d'administration de la Compagnie parisienne du Gaz
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; **MATHEY**, directeur des houillères de Blanzy
MEUNIER (Stanislas), aide naturaliste au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'École de pharmacie
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique; **NIVOIT**, prof. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, direct. du laboratoire de toxicologie à la préfect. de police
PABST, chim. princ. du Laboratoire municipal; **PARMENTIER**, prof. à la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de prod. chim. du Midi; **PERSOZ**, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie; **RIBAN**, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne
SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse; **SARRAU**, prof. à l'École polytechnique
SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de méd. de Nancy; **SCHLOESING**, prof. au Cons. des arts et métiers
SOREL, ancien ingénieur des manufactures de l'État; **TERREIL**, aide naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille; **URBAIN**, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures
VERNEUIL, professeur de chimie; **VIEILLE**, ing. des poudres et salpêtres
VILLIERS, agrégé à l'École de pharmacie; **VINCENT**, professeur à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, et **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc., etc.

TOME III. — MÉTAUX

7ᵉ CAHIER

Niobium, Tantale, Tungstène

Par M. JOLY

Maître de conférences à la Faculté des sciences, Professeur au Lycée Henri IV



PARIS

Vᵛᴱ CH. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1888

NIOBIUM

PAR

M. A. JOLY

Nb.

Équivalent......... 47
Poids atomique....... 94

HISTORIQUE.

Les acides niobique et tantalique se rencontrent presque constamment associés dans quelques minéraux rares ; les propriétés chimiques de ces deux acides métalliques présentent de si nombreuses analogies, qu'on les a pendant quelque temps confondus.

La présence dans ces minéraux des acides titanique et tungstique, de la zircone et de la thorine, et leur association avec les oxydes de la cérite et l'yttria, dont la séparation est toujours fort délicate et souvent incertaine, ont compliqué l'étude de ces deux composés.

Dans un minéral de Colombie (Amérique du Nord), Hatchett signala en 1801 l'existence d'un nouveau métal, qu'il désigna sous le nom de *columbium*. Eckeberg, en 1802, trouva dans un minéral de Kimito, en Finlande (*tantalite*), et dans un minerai d'Ytterby (*yttrotantalite*), un métal qu'il crut nouveau, le *tantale*. Quelques années plus tard, Wollaston, en 1809, identifiait ces deux corps, et, lorsque Berzelius publia en 1824 ses travaux sur l'acide extrait des tantalites de Suède, l'acide tantalique subsista seul.

Les minéraux de Suède et de Finlande renferment, nous le savons aujourd'hui, des mélanges en proportions variables des acides niobique et tantalique; dans ces minéraux cependant l'acide tantalique prédomine; aussi les propriétés assignées par Berzelius à l'acide étudié par lui différaient-elles peu de celles que l'on attribue à l'acide tantalique. Ce n'est que dans les dernières éditions de son *Traité de chimie* qu'il décrit comme appartenant à l'acide tantalique quelques réactions de l'acide niobique, d'après les travaux de Wöhler. Ce dernier en effet, en 1838, signalait dans le pyrochlore l'existence d'un acide qu'il crut être l'acide tantalique; il obtenait, par l'action du chlore sur un mé-

lange de cet acide et de charbon, deux chlorures, l'un jaune, l'autre blanc, et il essaya de prouver que la modification incolore était une combinaison du chlorure de tantale avec l'acide tantalique, c'est-à-dire un oxychlorure; or l'acide du pyrochlore est en réalité de l'acide niobique titanifère sans mélange d'acide tantalique.

Les tantalites des diverses localités présentent des variations très notables de densités; il en est de même des acides que l'on en extrait (niobite du Groenland, D=5,37; tantalite de Kimito, D=7,85). H. Rose, frappé de ces divergences, fut conduit à les étudier de plus près, et poursuivit, de 1844 à 1862, une longue série de recherches publiées aux *Annales de Poggendorff* (1).

Il fut amené à distinguer dans ces minéraux:

L'acide *tantalique* d'Eckeberg et de Berzelius (tantalites de Suède et de Finlande);

et deux autres acides:

L'acide *niobique* et l'acide *pélopique* } mélangés en diverses proportions dans les tantalites (colombites) de l'Amérique du Nord et du Bodenmais en Bavière;

le premier caractérisé par un chlorure blanc, le second par un chlorure jaune.

Mais, remarquant bientôt que l'acide extrait du premier chlorure pouvait donner naissance au second, et réciproquement, H. Rose envisagea ces deux acides comme deux degrés d'oxydation différents d'un même métal, le ***niobium***:

L'acide *niobique*, NbO^2, correspondant au chlorure jaune;
L'acide *hyponiobique*, Nb^2O^3, correspondant au chlorure blanc.

Ces deux acides, qui ont été étudiés comparativement par Rose avec le plus grand soin, offrent une similitude de propriétés chimiques que l'on est peu habitué à rencontrer chez deux oxydes différents d'un même métal; il est impossible, en effet, de passer par oxydation de l'acide Nb^2O^3 à l'acide niobique NbO^2, ou par chloruration du chlorure hyponiobique au chlorure niobique.

Berzelius avait donné à l'acide tantalique la formule Ta^2O^3. H. Rose, reprenant l'étude des tantalites de Suède et de Finlande, crut devoir adopter la formule TaO^2. C'est l'isomorphisme supposé de l'acide tantalique et de l'acide stannique qui le conduisit à changer les formules de Berzelius; les tantalites des environs de Fahlun renferment, en effet, des quantités considérables de bioxydes d'étain.

Une tantalite de Finbo a donné à Berzelius:

Acide tantalique..............	66,99
Bioxyde d'étain...............	16,75

(1) H. Rose a résumé ses travaux sur le niobium et le tantale dans les deux volumes de sa *Chimie analytique*.

et un oxyde d'étain natif de la même localité :

Acide tantalique.............	12,22
Bioxyde d'étain..............	83,65

La coexistence de l'acide tantalique et de l'acide titanique TiO^2 dans quelques minéraux s'expliquait ainsi facilement par une identité de composition.

Quant à l'acide niobique, les analogies étroites qu'il présente avec l'acide tantalique lui firent attribuer le formule NbO^2. La composition de l'acide hyponiobique découle de l'analyse du chlorure correspondant, qui, si l'on donne au chlorure niobique la formule $NbCl^2$, doit se formuler Nb^2Cl^3. Suivant Rose, l'acide hyponiobique entrerait seul dans la composition des minéraux niobifères.

L'isomorphisme de la niobite et du wolfram constaté par G. Rose venait à l'appui de cette manière de voir ; mais alors n'eût-il pas fallu attribuer également à l'acide tantalique une formule analogue à celle de l'acide tungstique ? Ce dernier se rencontre presque toujours dans les tantalites ; les tantalites de Brodbo, près de Fahlun, en renferment 6 pour 100 (Berzelius) ; les wolframs de Zinnwald et de Limoges renferment fréquemment les acides niobique et tantalique.

Ce sont les différences de densités considérables que présentent les acides extraits des diverses tantalites qui ont amené H. Rose à soumettre ces acides à un nouvel examen. Il s'en faut de beaucoup pourtant que son acide hyponiobique présentât tous les caractères d'une matière unique ; la densité varie, en effet, de 5,2 à 6,5 pour l'acide obtenu par la fusion au bisulfate de potasse.

En 1864, M. Marignac expliqua nettement la cause des singularités que présentaient, suivant H. Rose, les deux degrés d'oxydation du niobium : l'acide niobique du chimiste allemand n'est qu'un mélange des acides niobique et tantalique ; quant à l'acide hyponiobique provenant de la décomposition par l'eau du chlorure blanc, c'est l'acide *niobique* pur.

De l'étude chimique et cristallographique d'un grand nombre de fluosels M. Marignac avait conclu à l'isomorphisme des fluosilicates, des fluostannates, des fluotitanates, des fluozirconates, et établi d'une façon définitive les formules de la silice et de la zircone. Il n'avait pu obtenir que des oxyfluorures avec le tungstène ; mais la comparaison de ces fluosels aux fluotitanates correspondants lui montra que, dans ces composés, $O^2 = 16$ et $Fl = 19$ pouvaient se remplacer comme éléments isomorphes.

L'acide extrait de la niobite du Groenland donne un fluorure isomorphe, dans presque toutes ses combinaisons avec les fluorures alcalins ou métalliques, avec les fluorures titanique Ti^2Fl^4, stannique Sn^2Fl^4 et l'oxyfluorure tungstique $W^2O^4Fl^2$. Si l'on compare, par exemple, les combinaisons que forment ces fluorures avec le fluorure de potassium, on trouve que, pour 2 équivalents de fluor combinés au potassium, le fluorure niobique en renferme 3 ; l'isomorphisme serait inexplicable si l'on n'admettait que c'est un oxyfluorure $Nb^2O^2Fl^3$. La formule de l'acide niobique devient alors Nb^2O^5.

Si l'on fait cristalliser le fluoxyniobate de potasse $2\,KFl,Nb^2O^2Fl^3$ dans l'acide fluorhydrique concentré, il donne le fluoniobate $2\,KFl,Nb^2Fl^5$.

Si l'on s'adresse, pour obtenir les fluosels précédents, à l'acide extrait des colombites de Haddam ou du Bodenmais, on obtient toujours, en même temps que le fluoxyniobate de potasse, un fluosel beaucoup moins soluble, et cela en proportion d'autant plus grande, que la densité du minéral est plus élevée. C'est le fluotantalate de potasse, isomorphe du fluoniobate, et auquel on doit par conséquent attribuer une formule analogue, $2\,KFl,Ta^2Fl^5$. La formule Ta^2O^5 de l'acide tantalique se trouve en même temps fixée, ainsi que l'équivalent du tantale. M. Marignac expliquait ainsi, d'une façon très nette, l'association constante de l'acide niobique et de l'acide tantalique dans les colombites ou tantalites, et le procédé dont il s'est servi pour effectuer la séparation de ces deux acides est encore aujourd'hui le procédé le plus exact que l'analyste ait à sa disposition.

Les recherches sur les chlorures de niobium publiées à la même époque par H. Sainte-Claire Deville et M. Troost, apportèrent une confirmation précieuse aux vues de M. Marignac.

La densité de vapeur du chlorure jaune s'accorde avec la formule Nb^2Cl^5; quant au chlorure blanc (chlorure hyponiobique de H. Rose), la densité de vapeur et les analyses lui assignent la composition d'un oxychlorure $Nb^2O^2Cl^3$. H. Sainte-Claire Deville et M. Troost ont démontré synthétiquement la présence de l'oxygène dans ce composé, que l'on peut obtenir en faisant passer un grand nombre de fois le chlorure en vapeurs sur de l'acide niobique porté au rouge.

Les acides extraits des deux chlorures présentent d'ailleurs des propriétés identiques.

Mais la couleur, les points de fusion et d'ébullition ne permettent guère de distinguer le chlorure de tantale du chlorure jaune de niobium; sa densité de vapeur et les analyses effectuées par Deville et M. Troost concordent parfaitement avec la formule Ta^2Cl^5. On n'a pas obtenu jusqu'ici d'oxychlorure de tantale.

Ainsi se trouve expliquée l'erreur de H. Rose. Par suite de l'association constante des acides niobique et tantalique, son chlorure jaune était un mélange, à proportions variables, des chlorures niobique et tantalique, dont les points de fusion et d'ébullition sont si voisins.

H. Deville a en effet déterminé les nombres suivants :

	Chlorures	
	niobique.	tantalique.
Point de fusion............	194°	203°
Point d'ébullition.........	240°,5	226°

Quant au chlorure hyponiobique de H. Rose (oxychlorure), volatil sans fusion vers 400 degrés, et que l'on peut séparer facilement par distillation des chlorures précédents, il a pu fournir un acide pur, le véritable acide niobique. Les

observations si complètes de H. Rose sur l'acide hyponiobique et ses principales combinaisons ne sont donc pas perdues pour la science.

L'association constante des acides niobique et tantalique, la présence de l'acide titanique dans les minéraux niobifères et les procédés imparfaits de séparation employés avant que M. Marignac ait étudié cette question, ont permis d'expliquer les erreurs dans lesquelles sont tombés deux savants de grand mérite, MM. de Kobell et Hermann, qui ont admis la présence, dans les minéraux niobifères et tantalifères, de deux autres métaux, le *dianium* et l'*ilménium*, dont les composés oxygénés acides auraient des propriétés chimiques très voisines de celles des acides niobique et tantalique.

Au moment où M. Marignac publiait dans les *Nouvelles Archives de Genève* ses *Recherches sur les combinaisons du niobium*, M. Blomstrand publiait dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*, CXXXV, p. 168, un résumé de ses travaux *Sur les métaux des minéraux tantalifères*. M. Blomstrand établissait qu'il n'existe que deux métaux différents dans ces minéraux : le *niobium* et le *tantale*. A chacun de ces métaux correspond un composé oxygéné acide, les acides *niobique* NbO^2 et *tantalique* TaO^2. Ni l'acide *hyponiobique* de Rose, ni l'acide *dianique* de M. de Kobell, ni l'acide *euxénitique* (admis par M. Nordenskjöld dans l'*euxénite*), ni les acides *ilméniques* de M. Hermann, n'existent.

D'après M. Blomstrand, le chlorure blanc, ou chlorure hyponiobique de H. Rose, est un oxychlorure, probablement $Nb^4Cl^5O^3$, et l'acide hyponiobique de H. Rose est le véritable acide niobique. L'acide niobique de Rose est un mélange d'acide niobique et d'acide tantalique, et les niobites et tantalites sont représentées par une même formule générale $2MO,5RO^2$, l'acide niobique et l'acide tantalique se remplaçant isomorphiquement.

Comme on le voit, aux formules près, ces conclusions sont celles de M. Marignac; M. Blomstrand s'est d'ailleurs ultérieurement rallié aux formules proposées par M. Marignac.

M. Rammelsberg a publié, en 1869, dans les *Annales de Poggendorff* (CXXVI, p. 177 et 362), les monographies du niobium et du tantale, en adoptant les formules et les interprétations de M. Marignac, et soumettant à une critique rigoureuse les nombreux faits publiés par H. Rose.

Nous devons ajouter, en terminant cet aperçu historique, que les chimistes et minéralogistes américains appellent *columbium* le métal que nous étudions sous le nom de *niobium*, rappelant ainsi que, si H. Rose a distingué dans les minéraux du Bodenmais l'acide tantalique d'un autre acide qu'il a appelé niobique, ce dernier n'est autre que celui que Hatchett avait signalé, dès 1801, dans un minéral de Colombie.

Dianium. — En 1860, M. de Kobell (1) remarqua que si l'acide extrait d'un certain nombre de minéraux (colombites d'Amérique et du Groenland, œschynite, samarskite) donne, avec l'acide chlorhydrique et l'étain, la dissolution bleue obtenue par Wöhler avec l'acide extrait du pyrochlore, cette réaction ne se produit pas avec l'acide extrait des colombites du Bodenmais. Réservant donc pour

(1) *Journal für prakt. Chem.*, t. LXXIX, p. 291, et t. LXXXIII, p. 193 et 449.

l'acide extrait de ces dernières et étudié par Rose le nom d'*acide hyponiobique*, il proposa d'appliquer le nom d'*acide dianique* à l'acide extrait des autres minéraux.

M. Hermann reconnut dans les columbites du Bodenmais la présence d'une assez forte proportion d'acide tantalique, et établit qu'un mélange de ces deux acides ne donne pas avec le zinc ou l'étain, en présence de l'acide chlorhydrique, la coloration bleue; mais il remarqua que, si l'on séparait avec soin l'acide tantalique, l'acide métallique ainsi purifié se comportait exactement comme celui que l'on extrait des niobites du Groenland.

H. Sainte-Claire Deville et M. Damour (1) ont également montré que, quelle que fût sa provenance, l'acide niobique pur donnait, avec le zinc et l'acide chlorhydrique, une coloration bleue.

Quant à l'œschynite, suivant les analyses de M. Marignac, c'est un niobotitanate de protoxyde de cérium, renfermant de la thorine, mais qui ne contient pas trace d'acide tantalique (2).

Ilménium. — M. Hermann avait annoncé la présence dans un minéral de l'Oural (yttro-ilménite) d'un nouvel acide, l'acide ilménique, qu'il retrouva depuis dans la plupart des minéraux niobifères (3). M. Marignac constata que les acides métalliques extraits des niobites de diverses provenances, et qui lui avaient servi dans ses recherches, ne renfermaient aucune trace de cet acide, et que les réactions indiquées comme caractéristiques de l'acide ilménique étaient dues au mélange de l'acide niobique avec les acides tantalique et titanique, par suite de l'imperfection des procédés de préparation employés (5).

Il n'y aurait pas lieu d'insister davantage sur ce prétendu métal nouveau, si M. Hermann n'avait publié un très long mémoire dans lequel il maintient l'existence de l'acide ilménique et reprend l'ancienne thèse de Rose sur les composés oxygénés du niobium (5). M. Hermann se refuse à considérer le chlorure blanc de Rose comme un oxychlorure; il lui attribue la formule Nb'^2Cl^3. L'équivalent $Nb'^2 = 114,3$ diffère peu de $Nb^2O^2 = 110$; aussi la densité de vapeur calculée de son chlorure s'accorde-t-elle aussi bien avec la densité trouvée par Deville et M. Troost qu'avec le nombre que l'on déduit de la formule $Nb^2O^2Cl^3$ et de l'équivalent $Nb^2 = 94$:

Trouvé.		Calculé d'après Marignac.	Calculé d'après Hermann.
7,87	7,89	7,48	7,64

Il n'en est plus de même pour le chlorure jaune $Nb'Cl^3$. Dans leur mémoire *Sur les densités des vapeurs obtenues à des températures très élevées* (5), H. Sainte-Claire Deville et M. Troost donnent, comme densité du chlorure de

(1) *Comptes rendus*, t. LIII, p. 1044.
(2) MARIGNAC, *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XIII, p. 5.
(3) HERMANN, *Journal für praktische Chemie*, t. XXXVIII, p. 91 et 119.
(4) MARIGNAC, *Archives de Geneve*, t. XXV, p. 5.
(5) HERMANN, *Journal für prakt. Chemie*, nouvelle série, t, III, p. 373, et t. IV, p. 178.
(6) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 891.

niobium, le nombre 10,9, et, pour le chlorure de tantale, 9,6. Mais les nombres ont été intervertis : 9,6 représente la densité de vapeur du chlorure niobique. Si l'on compare à ce nombre erroné, comme le fait M. Hermann, la densité de son chlorure (11,32), l'accord est satisfaisant; il y a désaccord visible si l'on prend comme terme de comparaison le nombre rectifié donné par Deville (1). on a, en effet :

	Calculé	
Trouvé.	d'après Marignac.	d'après Hermann.
9,6	9,4	11,32

Traités par l'eau, ces deux chlorures donneraient naissance à deux composés oxygénés du niobium, l'acide *niobeux* Nb'^2O^3, l'acide *niobique* $Nb'O^3$; à ces deux acides Hermann en joint un troisième, l'acide *hyponiobique* $Nb'O^2$, qui se rencontrerait dansle ferro-ilménite, la samarskite, la fergusonite, l'œschynite, le pyrochlore et l'euxénite. Il conserve à l'acide tantalique le symbole TaO^2; les formules des niobites et tantalites, isomorphes pourtant, deviennent alors :

$$2MO,5TaO^2, \quad MO,Nb^2O^3.$$

L'ilménium ne donnerait qu'un chlorure jaune Il^2Cl^3 ($Il^2 = 104,75$), dont la densité de vapeur n'a pas été déterminée.

Les fluoxyniobates de M. Marignac seraient, d'après M. Hermann, des fluorures et même des mélanges de fluosels niobeux et ilménieux. Il existerait en effet, suivant lui, quatre sels de même forme cristalline :

$$2KFl,Nb'^2Fl^3 + 2HO$$
$$2KFl,Il^2Fl^3 + 2HO$$
$$KFl,Nb'Fl^2 + HO$$
$$KFl,IlFl^2 + HO.$$

Il est à remarquer que, si ces sels ont même forme cristalline, ils ont également des compositions centésimales bien voisines; ils présentent plutôt le caractère de sels incomplètement purifiés, souillés tantôt de fluosel tantalique, tantôt de fluosel titanique. Si l'on prend la moyenne des analyses données par Hermann et qu'on la compare à la composition du fluoxyniobate de potasse lamellaire, on a :

		Marignac (moyenne).
Acides métalliques........	44,18	44,36
Potassium................	25,15	25,92
Fluor....................	33,31	31,72
Eau......................	6,25	5,87

(1) *Comptes rendus*, séance du 12 juin 1865.

L'écart le plus considérable s'observe pour le fluor, dont les procédés de dosage sont si imparfaits.

Il ne faut pas perdre de vue en effet que le procédé de séparation des acides niobique, tantalique et titanique, fondé sur les différences de solubilité que présentent leurs fluosels, ne peut donner que des résultats approchés, et ce n'est qu'après de nombreuses cristallisations, et quand on dispose de quantités de matières assez considérables pour qu'on puisse chaque fois en sacrifier une partie, que l'on peut espérer obtenir, par l'analyse, des nombres concordants.

Enfin, suivant M. Hermann, les fluoniobates n'existeraient point ; ce seraient des fluosels niobeux acides. Le fluoniobate de potasse $2KFl, Nb^2Fl^5$ deviendrait $2KFl, Nb'^2Fl^3 + 2HFl$, et cela parce que 100 parties de ce sel ont perdu, dans un creuset fermé, à une température inférieure au rouge, 12,50 pour 100 d'acide fluorhydrique. La conclusion ne semble pas légitime ; le fluoniobate de potasse est peu stable, et l'on peut tout aussi bien dire que, par calcination à basse température et sous l'influence de la vapeur d'eau, le sel $2KFl,Nb^2Fl^5$ se transforme lentement en un fluoxyniobate, $2KFl,Nb^2O^2Fl^3$ avec perte de $2HFl$. (La perte ainsi calculée s'élèverait à 13,11 pour 100.

La présence d'acide fluorhydrique libre dans ce composé ne peut d'ailleurs se concilier avec ce fait que, fondu avec un excès d'oxyde de plomb, il ne présente aucune perte de poids.

PRÉPARATION.

H. Rose, en réduisant par le sodium ce qu'il croyait être un fluoniobate de potasse, composé qui, d'après M. Marignac, renferme de l'oxygène et n'est qu'un fluoxyniobate, obtint une poudre noire qu'il regarda comme le niobium métallique. — Mais la poudre noire ainsi obtenue se convertit par grillage en acide niobique, et l'augmentation de poids n'est que de 20,61 à 22,16 pour 100 (H. Rose, *Pogg. Ann.*, CIV,p. 310). Le niobium métallique devrait, en passant au maximum d'oxydation, absorber 42,5 p. 100 d'oxygène. Le produit obtenu par H. Rose n'était vraisemblablement qu'un oxyde Nb^2O^2 qui doit, en se transformant en acide niobique, subir une augmentation de poids de 21,82 p. 100.

En réduisant par le sodium le fluoniobate de potasse (Nb^2Fl^5,2KFl), M. Marignac ne réussit qu'à obtenir un hydrure Nb^2H, renfermant de 0,9 à 1,05 p. 100 d'hydrogène.

La réduction par l'aluminium n'a permis d'obtenir qu'un alliage de niobium et d'aluminium Nb^2Al^3.

La réduction par un mélange de zinc et de sodium ne réussit pas mieux que la réduction par le sodium seul. Le métal reste disséminé dans la scorie, et le culot de zinc, dissous par l'acide chlorhydrique, ne laisse qu'un faible résidu floconneux, brun, contenant probablement du niobium, mais fort impur.

En faisant passer le courant de la pile entre deux gros fils de platine plongés dans un bain de fluoniobate de potasse fondu avec un excès de fluorure de potassium, à la chaleur rouge, M. Marignac n'a obtenu que du platine pulvérulent provenant de la corrosion du pôle positif, sans trace de niobium réduit.

M. Roscoe (*Chemical News*, XXXVII, p. 25) réussit à préparer le niobium en réduisant par l'hydrogène le chlorure de niobium (1). La méthode employée est celle qui a permis au même savant de préparer le vanadium métallique ; elle exige les mêmes précautions minutieuses pour éviter d'introduire de la vapeur d'eau et de l'air dans les appareils.

PROPRIÉTÉS.

Le niobium métallique est gris d'acier. Sa densité à 15 degrés est 7,06.

Chauffé dans un courant d'air, il brûle et se transforme en anhydride niobique Nb^2O^5, en donnant d'abord l'oxyde bleu intermédiaire. Il contient toujours une petite quantité d'hydrogène, mais il est difficile d'admettre que le corps obtenu dans la réaction étudiée par M. Roscoe soit un hydrure, car il ne contient que 0,27 p. 100 d'hydrogène.

Le niobium n'est pas attaqué par les acides chlorhydrique, nitrique, ni même par l'eau régale. L'acide sulfurique concentré le dissout en donnant une solution incolore. Chauffé dans un courant de chlore, il brûle en donnant le pentachlorure de niobium et une trace d'oxychlorure, due à la présence inévitable d'une petite quantité d'air dans les appareils.

HYDRURE DE NIOBIUM (Nb^2H).

En réduisant le fluoniobate de potasse par le sodium, M. Marignac n'a obtenu qu'un hydrure.

Pour effectuer cette réaction, on introduit dans un creuset de fer, par couches alternatives, du sodium en petits fragments, et le fluoniobate de potasse préalablement fondu avec un poids égal de fluorhydrate de fluorure de potassium (1 partie de sodium pour 2 de fluoniobate). On recouvre le tout d'une couche de chlorure de sodium fondu.

La réduction se manifeste par une déflagration intérieure ; on continue à chauffer jusqu'à ce que l'excès de sodium ait distillé.

Le métal réduit est disséminé dans une scorie blanche, que l'on concasse et que l'on traite par l'eau froide ou chaude. Lorsqu'on reprend par l'eau bouillante, on constate un dégagement très faible, mais constant, d'hydrogène. Il n'en est pas de même à froid, bien que les produits obtenus aient exactement la même composition. Il s'est probablement produit dans cette première réaction une combinaison du métal avec le sodium qui, dans le cas où les lavages de la scorie à l'eau froide se prolongent, est oxydé lentement par l'oxygène dissous dans l'eau.

Lorsque les lavages approchent de leur terme, le résidu insoluble ne se dé-

(1) M. Blomstrand avait observé bien antérieurement aux travaux de M. Roscoe que l'hydrogène réduit le chlorure niobiquo, à température élevée, en donnant le métal.

pose plus qu'avec une extrême lenteur ou même plus du tout. La poudre passe au travers des filtres, pénètre dans les pores du papier, et la filtration s'arrête.

La matière réduite est, au moment où l'on doit suspendre les lavages, très impure encore, elle contient une notable quantité d'acide niobique ou un niobate acide insoluble. On fait bouillir la matière avec de l'eau renfermant de l'acide fluorhydrique, qui dissout l'acide niobique, mais attaque aussi le précipité métallique. On s'arrête lorsqu'il commence à se dégager de l'hydrogène; on lave à l'eau et l'on sépare par filtration (1).

PROPRIÉTÉS.

On obtient ainsi une poudre d'un noir foncé si la réduction a eu lieu à une température peu élevée, d'un noir grisâtre, lorsque l'on a opéré à une haute température. La densité varie de 6 à 6,6.

Les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique étendu, même à l'ébullition, n'attaquent pas cet hydrure. L'acide sulfurique bouillant et le bisulfate de potasse l'attaquent et le dissolvent. L'acide fluorhydrique concentré et froid, l'acide étendu et bouillant, le changent en fluorure soluble avec dégagement d'hydrogène, en se colorant en brun. Une dissolution de potasse caustique l'attaque aussi à l'ébullition.

Chauffé au contact de l'air, l'hydrure de niobium brûle bien au-dessous de la chaleur rouge, et se transforme rapidement en acide niobique. Si la matière a été obtenue à basse température, elle peut s'oxyder lorsqu'on la dessèche dans une étuve, à une température qui n'atteint pas 100 degrés. La présence de l'hydrogène est manifestée par une petite flamme bleue qui court sur sa surface au moment où il entre en ignition, et par la production d'eau lorsqu'on brûle la substance par un courant d'air ou d'oxygène sec, dans un tube de verre.

La proportion d'hydrogène a été trouvée, par M. Marignac, comprise entre 0,9 et 1,05 pour 100; une seule fois elle a atteint 1,26 pour 100. La formule Nb^2H exigerait une teneur en hydrogène de 1,06 pour 100.

Chauffé dans l'hydrogène, au rouge sombre ou au rouge blanc, cet hydrure ne subit aucune variation, ni dans son poids, ni dans ses propriétés.

Par grillage, l'hydrure de niobium subit une augmentation de poids qui varie de 35 à 38 pour 100, inférieure à celle que snbirait le niobium pur qui devrait se transformer en acide niobique avec une augmentation de poids de 42,5 pour 100.

(1) La formation d'un hydrure au lieu du métal que l'on s'attendait à obtenir, est duc probablement, comme le fait remarquer M. Marignac, à ce que l'on nc peut opérer, dans un creuset de fer, à unc température suffisamment élevée pour détruire une combinaison du niobium avec l'excès de sodium que l'on emploie forcément. Lorsqu'on traite par l'eau la matière réduite, cette combinaison se détruit, donnant d'une part un niobate de potasse, d'autre part un hydrure de niobium, aux dépens des éléments de l'eau. On a donc ainsi deux réactions successives, une réaction par voie sèche et une réaction par voio humide, qui donne naissance à l'hydrure. Ce dernier en effet, d'après la façon dont il se comporte vis-à-vis de l'eau pendant les lavages, est bien un produit de voie humide.

COMBINAISONS MÉTALLIQUES.

Niobium et aluminium (Nb^2Al^3). — Le fluoniobate de potasse est réduit avec facilité par l'aluminium ; on emploie à cet effet 1 partie 1/2 d'aluminium en limaille pour une partie de fluoniobate, et l'on chauffe dans un creuset de charbon de cornue, à la température des essais de fer. (Marignac, *Archiv. de Genève*, XXXI, p. 89.)

On ne retrouve après le refroidissement du creuset qu'un culot métallique, la scorie s'étant entièrement infiltrée dans le charbon. On dissout l'aluminium en excès dans l'acide chlorhydrique, et il reste une poudre cristalline, grise, à éclat métallique assez vif, qui est un alliage défini d'aluminium et de niobium.

Poudre cristalline, d'un gris de fer ou de platine ; finement pulvérisée, elle est d'un noir grisâtre.

Densité : 4,45 à 4,52.

La poudre cristalline n'offre aucun phénomène d'ignition lorsqu'on la chauffe sur une lame de platine ; elle s'oxyde cependant superficiellement, et elle n'éprouve, après un grillage prolongé, qu'une augmentation de poids très faible.

L'acide chlorhydrique bouillant attaque l'alliage avec dégagement d'hydrogène ; la liqueur se colore en brun, puis en brun verdâtre, et en bleu sombre, enfin elle se trouble et fournit un abondant précipité gris qui blanchit au contact de l'air.

L'acide azotique et l'acide sulfurique étendus sont sans action. Mais l'acide sulfurique concentré l'attaque à l'ébullition, avec dégagement d'acide sulfureux et même de vapeurs de soufre.

L'alliage se dissout complètement dans un grand excès de bisulfate de potasse fondu, et ce dernier, repris par l'eau à l'ébullition, laisse l'acide niobique précipité.

L'acide fluorhydrique, même étendu, dissout l'alliage en se colorant en brun.

Cet alliage renferme de 53 à 56 pour 100 de niobium et 44 à 47 pour 100 d'aluminium. Pour la formule Nb^2Al^3, on aurait :

Nb^2	94	53,34
Al^3..............	82,2	46,66
	176,2	100,00

Si l'on défalque de la somme des poids de l'alumine, de l'acide niobique et de l'acide silicique (l'alliage renferme toujours une petite quantité de silicium), les poids de l'alumine et de la silice, on trouve que le niobium contenu dans l'alliage a subi une augmentation de poids de 142,7 à 141,9, en moyenne 142,4, en se transformant en acide niobique. Le calcul exigerait 142,5.

COMBINAISONS DU NIOBIUM AVEC L'OXYGÈNE

Le plus important des composés oxygénés du niobium est l'acide niobique Nb^2O^5. On connaît un protoxyde Nb^2O^2, un bioxyde Nb^2O^4, et enfin on a signalé l'existence d'un oxyde intermédiaire Nb^3O^5.

PROTOXYDE DE NIOBIUM ($Nb^2O^2 = 110$).

En réduisant par le sodium le fluoxyniobate de potasse $Nb^2O^2Fl^3$, composé dans lequel il ne soupçonnait pas la présence de l'oxygène, H. Rose (*Pogg. Ann.*, CIV, p. 310) avait obtenu une poudre noire, conduisant l'électricité, qu'il crut être le niobium métallique. Ce produit de réduction est probablement le protoxyde de niobium, NbO ou Nb^2O^2.

Chauffée à l'air, cette poudre brûle et subit, par le grillage, une augmentation de poids de 20,161 à 22,16 pour 100. Le niobium métallique, en admettant la formule et l'équivalent donnés par M. Marignac, devrait, en s'oxydant, subir une augmentation de poids de 42,5 pour 100, et le protoxyde, Nb^2O^2, une augmentation de poids de 21,82 pour 100.

La densité du produit obtenue par Rose était comprise entre 6,30 et 6,67.

Chauffé dans un courant de chlore, le corps se transforme en oxychlorure, $Nb^2O^2Cl^3$, en fixant simplement du chlore.

L'acide chlorhydrique le dissout; il se dégage de l'hydrogène et la solution reste incolore :

$$Nb^2O^2 + 3HCl = Nb^2O^2Cl^3 + 3H.$$

L'acide fluorhydrique l'attaque également avec dégagement d'hydrogène ; l'acide nitrique est sans action.

L'acide sulfurique concentré le dissout et donne une liqueur brune. Par fusion avec les carbonates alcalins, il se transforme en acide niobique. Une solution alcaline bouillante produit le même effet.

C'est probablement ce protoxyde que H. Deville et M. Troost ont obtenu en faisant passer les vapeurs d'oxychlorure de niobium sur des fils de magnésium au rouge. On aurait en effet :

$$Nb^2O^2Cl^3 + 3Mg = 3MgCl + Nb^2O^2.$$

M. Delafontaine, qui a étudié les oxydes inférieurs du niobium (*Archiv. des sc. phys. et nat. de Genève*, octobre 1866), compare le protoxyde de niobium à l'*uranyle*, et en fait un radical, le *niobyle*, susceptible de s'unir à 3 équi-

valents de chlore ou de fluor, pour donner des composés bien définis et très stables.

BIOXYDE DE NIOBIUM ($Nb^2O^4 = 126$).

L'acide niobique noircit quand on le chauffe dans un courant d'hydrogène sec, à une température élevée. H. Rose (*Pogg. Ann.*, CXII, p. 475), opérant sans doute sur un acide mélangé d'acide tantalique, n'avait obtenu qu'une perte de poids très faible (1,5 pour 100). M. Delafontaine, en effectuant cette réduction au rouge blanc avec un acide bien pur, a constaté une perte de poids de 5,96 pour 100. La transformation de l'acide Nb^2O^5 en un oxyde Nb^2O^4 serait accompagnée d'une perte de 5,97 pour 100.

C'est une poudre noire avec reflets bleuâtres. Elle brûle au rouge sombre, en se transformant en acide niobique. Insoluble dans l'eau et dans les acides. (Delafontaine, *Nouvelles Archives de Genève*, XXVII, p. 167.)

OXYDE INTERMÉDIAIRE (Nb^3O^5).

Lorsqu'à une dissolution d'acide niobique ou d'un niobate alcalin dans l'acide chlorhydrique on ajoute du zinc pur, la liqueur se teint en bleu. Cette couleur rappelle celle qu'on obtient avec l'acide tungstique dans les mêmes circonstances, mais elle est moins foncée que cette dernière. Cette coloration pâlit peu à peu, devient verdâtre, puis brune. Lorsqu'on abandonne cette liqueur dans un vase ouvert, il ne tarde pas à se former des flocons bruns qui deviennent blancs; il se précipite alors de l'acide niobique. Cette coloration ne se produit pas avec un acide niobique tantalifère; elle est plus facile à obtenir en présence de l'acide sulfurique.

La réduction de l'acide niobique par le zinc ne se produit pas toujours, même avec de l'acide niobique pur. La différence des résultats obtenus dépend de l'état moléculaire de l'acide métallique et de la concentration de l'acide chlorhydrique. Si l'on fait bouillir un acide niobique hydraté avec de l'acide chlorhydrique, et que l'on jette sur un filtre, la liqueur qui passe à travers le filtre, et qui est fort acide, ne retient quelpeu d'acide niobique; elle donne avec le zinc une coloration brune et un précipité brun. Mais si l'on reprend par l'eau le précipité resté sur le filtre, il se dissout presque complètement, et, en présence du zinc, ce liquide se colore en bleu et abandonne au bout de quelque temps un précipité bleu (Marignac).

C'est Wöhler qui le premier a observé cette réduction de l'acide niobique par le zinc (*Pogg. Ann.*, XLVIII, p. 93).

D'après M. Marignac (*Ann. de chim. et de phys.*, 4e sér., XIII, p. 20), il se formerait dans cette réaction un oxyde intermédiaire Nb^3O^5, que l'on peut considérer comme une combinaison de bioxyde de niobium et de protoxyde :

$$2Nb^3O^5 = 2Nb^2O^4 + Nb^2O^2.$$

Lorsqu'on fait bouillir, en effet, du fluoxyniobate de potasse avec de l'acide chlorhydrique et du zinc, jusqu'à dissolution complète du métal, on obtient une liqueur brune. Si on la titre avec une dissolution de permanganate de potasse, on trouve que l'acide niobique a perdu le tiers de son oxygène. La perte d'oxygène a été trouvée égale à 32,8-34,0 pour 100; la transformation de Nb^2O^5 en Nb^3O^5 serait accompagnée d'une perte de 33,33 pour 100.

Quant à l'oxyde bleu, ou c'est un produit de réduction superficielle, ou c'est un composé oxygéné du niobium plus oxygéné que Nb^3O^5, ou, ce qui est plus probable, cette coloration est due à la présence d'une petite quantité de l'oxyde intermédiaire diluée dans la masse liquide.

ACIDE NIOBIQUE (Nb^2O^5).

Équivalent en poids.............	134
Poids atomique.................	268

Nous rappelons que l'acide niobique pur est le composé que H. Rose avait désigné sous le nom d'acide *hyponiobique* et qu'il obtenait en décomposant par l'eau l'oxychlorure de niobium (chlorure hyponiobique du chimiste allemand). Comme l'oxychlorure de niobium peut être aisément séparé, par distillation, du chlorure de tantale, l'acide que Rose préparait ainsi était à peu près pur, et les observations si nombreuses qu'il a faites sur les propriétés de cet acide n'ont pas été perdues pour la science.

PRÉPARATION.

L'acide niobique est combiné dans les minéraux au fer et au manganèse, à la chaux, à l'yttria, aux oxydes du cérium; il s'y trouve mélangé à des proportions variables d'acide tantalique, d'acide titanique, d'acide tungstique et de bioxyde d'étain. Nous indiquerons, lorsque nous aurons étudié les composés du tantale et les minéraux complexes qui renferment ces deux éléments, le mode d'extraction de l'acide niobique et sa séparation des autres acides minéraux. Nous nous supposerons pour le moment en possession d'un composé pur, le fluoxyniobate de potasse ou l'oxychlorure de niobium.

Le fluoxyniobate de potasse dissous ou solide est mélangé avec de l'acide sulfurique pur dans une capsule de platine et chauffé lentement au bain de sable jusqu'à ce que toute trace d'acide fluorhydrique ait disparu. On reprend par un grand excès d'eau et l'on fait bouillir. L'acide niobique se sépare peu à peu du sulfate de potasse en flocons blancs, quelquefois en poudre grossière, si l'on a élevé la température jusqu'à la fusion du bisulfate. On admet que ce qui se précipite dans ces circonstances est un sulfate d'acide tantalique. Après avoir lavé par décantation à l'eau bouillante, à plusieurs reprises, on jette sur un filtre et l'on sèche. L'acide doit être ensuite calciné pour le débarrasser de l'acide sulfu-

rique que les lavages ne peuvent lui enlever. Cet acide retient, quelque soigneusement que les lavages aient été faits, une petite quantité de base alcaline.

On éviterait cet inconvénient en prenant un fluoxyniobate d'ammoniaque comme point de départ de la préparation. La calcination ferait disparaître toute trace de sulfate d'ammoniaque.

On obtient un acide beaucoup plus pur, et qu'il n'est pas nécessaire de calciner, en décomposant par l'eau l'oxychlorure de niobium. Dans cette réaction une partie seulement de l'acide niobique se précipite, une assez forte proportion de la matière reste dissoute dans l'acide chlorhydrique formé :

$$Nb^2O^2Cl^3 + 3HO = Nb^2O^5 + 3HCl.$$

On sursature par l'ammoniaque, puis on maintient le liquide à une douce chaleur, jusqu'à ce que toute odeur ammoniacale ait disparu. On recueille l'acide niobique sur un filtre et on lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus troublées par le nitrate d'argent.

Cette méthode présente cependant cet inconvénient que l'acide précipité par l'eau est très volumineux, et que les filtrations deviennent fort lentes. Cependant si l'on a chauffé quelque temps la liqueur ammoniacale, l'acide est moins gélatineux et les lavages se font sans difficulté.

On obtient immédiatement un acide niobique bien pur, mais anhydre, en soumettant le fluoxyniobate d'ammoniaque à une calcination prolongée.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'acide niobique obtenu par la décomposition par l'eau de sa dissolution dans le bisulfate de potasse fondu est une poudre blanche, grenue, très dense. Celui que l'on obtient en décomposant par l'acide sulfurique, à la température ordinaire, un niobate alcalin dissous, est blanc, gélatineux. L'acide provenant de la décomposition par l'eau d'un chlorure est gélatineux, d'un blanc opalin et se dessèche en fragments d'apparence cornée en se contractant beaucoup.

L'acide niobique hydraté est insoluble dans l'eau, mais soluble cependant dans une eau chargée d'acide chlorhydrique. Si l'on fait bouillir l'acide avec un excès d'acide chlorhydrique et qu'on jette sur un filtre, l'acide ne contiendra qu'une très faible proportion d'acide niobique. Le résidu resté sur le filtre, presque insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré, se dissout facilement dans l'eau en donnant une dissolution à peine trouble, mais qui devient parfaitement limpide par filtration.

Si l'on jette sur un dialyseur la solution acide débarrassée par filtration de l'acide précipité, et qui provient de la décomposition par l'eau d'un chlorure, on obtiendra au bout de quelque temps une dissolution limpide, débarrassée de toute trace d'acide chlorhydrique, mais contenant l'acide à l'état colloïdal. Cette dissolution se trouble souvent d'elle-même quand on dépasse une certaine concentration ; elle se coagule quand on y verse un carbonate alcalin ou toute autre solution saline.

L'acide niobique jaunit lorsqu'on le chauffe; si l'acide est pur, il reprend sa couleur blanche par le refroidissement

La densité de l'acide calciné est comprise entre 4,37 et 4,46, lorsque cet acide provient de la décomposition par l'eau des bisulfates alcalins. L'acide provenant du grillage prolongé du fluoxyniobate d'ammoniaque a une densité comprise entre 4,51 et 4,53 (Marignac, *Ann. de chim. et de phys.* ,4e sér., VIII, p. 19).

La densité des acides obtenus par H. Rose était plus élevée (5,2 à 6,5). Ces acides devaient être mélangés d'acide tantalique.

La calcination de l'acide niobique obtenu par la décomposition de l'oxychlorure par l'eau, ou précipité par l'acide sulfurique de la dissolution d'un niobate alcalin, est accompagné d'un phénomène d'incandescence. Rien de pareil ne se produit avec l'acide obtenu en reprenant par l'eau la dissolution de l'acide niobique dans le bisulfate de potasse ou d'ammoniaque.

L'acide niobique peut être obtenu à l'état cristallisé. Nordenskjöld [*Pogg. Ann.*, CXIV, p. 612 (1861)] a fait cristalliser les acides de la niobite de Middleton en les dissolvant dans le borax fondu et soumettant le mélange à la température élevée d'un four à porcelaine. Il obtint ainsi une poudre cristalline qui se montre, au microscope, formée de tables plates, rectangulaires. L'examen dans la lumière polarisée a établi que les cristaux n'appartiennent pas au système quadratique, mais au système du prisme rhomboïdal droit.

La densité était, à la température de 14 degrés, comprise entre 5,48 et 5,20.

Ebelmen (*Ann. chim. et phys.*, 3e sér., XXXIII, p. 34) avait obtenu également en dissolvant l'acide niobique dans le borax, à la température d'un four à porcelaine, de petits prismes rhombiques offrant les caractères optiques des cristaux à deux axes. Mais nous devons remarquer que les acides métalliques retirés par Ebelmen de la colombite du Bodenmais, et par Nordenskjöld de la niobite de Middleton, étaient impurs et formés du mélange des acides niobique et tantalique.

H. Deville a fait cristalliser l'acide niobique en chauffant l'acide anhydre, provenant de la décomposition par l'eau de l'oxychlorure, dans un courant de gaz chlorhydrique au rouge vif. L'acide, placé dans une nacelle de platine, était introduit dans un tube de porcelaine que l'on chauffait dans un fourneau à vent; l'acide chlorhydrique passait lentement. Une partie de l'acide cristallisait dans la nacelle ; une autre partie était transportée par une volatilisation apparente et formait un anneau à l'intérieur du tube. un peu en avant de la nacelle. On obtient, par cette méthode, de beaux échantillons d'acide niobique cristallisé. Mais les cristaux sont des prismes très fins, de plusieurs millimètres de longueur, accolés en faisceaux; les mesures goniométriques sont impossibles. Les cristaux sont transparents, incolores et d'un bel éclat.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

L'acide précipité par l'eau de sa dissolution dans les bisulfates alcalins fondus retient énergiquement de l'acide sulfurique, qu'il ne perd que par une calcination prolongée au rouge vif. On admet que c'est une combinaison d'acide niobique et d'acide sulfurique, un sulfate d'acide niobique.

Lorsqu'on dissout dans l'acide chlorhydrique l'acide précipité par l'eau des bisulfates fondus, et qu'on le précipite de nouveau par l'ammoniaque, on obtient une matière floconneuse qui, séchée à 100 degrés, correspond à la composition $3Nb^2O^5,4HO$:

	Calculé.	Trouvé.	
$3Nb^2O^5$	91,78	91,96	91,59
4HO	8,22	8,04	8,41
	100,00	100,00	100,00

(Birger-Santesson.)

H. Rose avait observé, en calcinant l'acide hydraté obtenu dans les mêmes circonstances, des pertes comprises entre 6,05 et 9,45 pour 100. (*Pogg. Ann.*, CXIII, p. 105.)

Une solution bouillante de niobate de soude additionnée d'acide sulfurique étendu donne un précipité blanc très divisé, qui, desséché à 100 degrés, a pour formule $Nb^2O^5,7HO$:

	Calculé.	Trouvé.	
Nb^2O^5	86,45	86,21	86,00
7HO	13,55	13,79	14,00
	100,00	100,00	100,00

(Birger-Santesson.)

L'acide niobique hydraté se dissout facilement dans l'acide sulfurique concentré, surtout à chaud, et l'on obtient ainsi un liquide sirupeux transparent. Au contact d'un grand excès d'eau, la masse blanchit, perd sa transparence, et par une ébullition prolongée on obtient la précipitation de l'acide en flocons opaques, volumineux, retenant énergiquement de l'acide sulfurique, qu'il n'abandonne que par une calcination au rouge.

L'acide chlorhydrique dissout également l'acide niobique hydraté. La réaction présente cependant des particularités qui méritent d'attirer l'attention. Lorsqu'on fait bouillir l'acide niobique hydraté avec de l'acide chlorhydrique, l'acide ne se dissout pas; mais si l'on jette sur un filtre et qu'on lave avec de l'eau pure, on obtient une dissolution complète. La liqueur chlorhydrique, qui avait filtré tout d'abord, ne retient qu'une petite quantité d'acide niobique; la seconde liqueur, légèrement trouble et faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique, est au contraire riche en acide niobique. Cette solution précipite lorsqu'on l'additionne d'acide sulfurique et qu'on la fait bouillir.

L'acide fluorhydrique dissout à froid l'acide niobique hydraté.

Une dissolution de potasse dissout l'acide niobique hydraté. Mais une dissolution de soude paraît sans action; l'acide est néanmoins transformé en un niobate de soude, qui reste sous forme d'un précipité amorphe, lorsqu'on décante la dissolution alcaline, mais qui peut être dissous dans l'eau pure.

L'acide niobique, fortement calciné, est insoluble dans les acides sulfurique,

chlorhydrique et fluorhydrique. Il ne se dissout plus que lentement dans le bisulfate de potasse ou le bisulfate d'ammoniaque au rouge, en donnant une liqueur limpide. La masse refroidie, reprise par un grand excès d'eau, laisse précipiter l'acide en masses floconneuses blanches, si la dissolution a été opérée dans le bisulfate d'ammoniaque, en grains amorphes, pulvérulents, si la dissolution s'est effectuée à température plus élevée, dans le bisulfate de potasse.

Les dissolutions alcalines n'attaquent plus l'acide calciné; mais la potasse caustique le dissout, lorsqu'on la fond en présence de ce dernier, au creuset d'argent. Il se dissout également dans la soude caustique fondue. Fondu avec les carbonates de potasse ou de soude, il chasse l'acide carbonique et donne une masse fluide, transparente.

L'hydrogène réduit partiellement l'acide niobique au rouge vif; on obtient, par une action prolongée, une poudre noire ou gris foncé, qui est un bioxyde Nb^2O^4.

L'hydrogène sulfuré, la vapeur de sulfure de carbone ,donnent, en réagissant sur l'acide au rouge vif, un oxysulfure.

Le gaz ammoniac sec n'attaque l'acide niobique qu'à une température élevée et forme un azoture.

Le chlore, le brome, l'iode, sont sans action. Mais le chlore et la vapeur de brome, en réagissant sur l'acide intimement mélangé avec du charbon, donnent un chlorure Nb^2Cl^5 et un oxychlorure $Nb^2O^2Cl^3$, un bromure Nb^2Br^5 et un oxybromure $Nbr^2O^2Br^3$.

NIOBATES.

Ces sels sont les hyponiobates de H. Rose.

Les niobates alcalins seuls sont solubles et cristallisent par l'évaporation de leur dissolvant (H. Rose, Marignac).

Les niobates métalliques peuvent être obtenus par voie humide, en effectuant une double décomposition entre un niobate alcalin et un sel métallique. Mais on n'obtient ainsi que des sels gélatineux, qui changent de composition par les lavages. Les niobates alcalins eux-mêmes se décomposent lorsqu'on les dissout dans l'eau pure.

Par voie sèche, M. A. Joly a obtenu un certain nombre de niobates cristallisés, en chauffant l'acide niobique anhydre ou un niobate alcalin desséché avec un chlorure ou un fluorure anhydre.

Les sels ainsi obtenus appartiennent aux quatre types :

$$MO,Nb^2O^5$$
$$2MO,Nb^2O^5$$
$$3MO,Nb^2O^5$$
$$4MO,Nb^2O^5.$$

Les sels de fer, de manganèse, de chaux et d'yttria ainsi préparés sont les principes constituants des minéraux niobifères.

Action de l'acide niobique sur le carbonate de soude. — H. Rose fit de nombreuses expériences en vue de déterminer le poids d'acide carbonique déplacé par les acides *niobique, hyponiobique* et l'acide tantalique, lorsqu'on les fond avec du carbonate de soude.

Il n'y a pas lieu de se préoccuper de son acide *niobique*, qui n'est qu'un mélange du véritable acide niobique et d'acide tantalique.

Mais, si les nombres obtenus avec un acide provenant de la décomposition par l'eau de l'oxychlorure de niobium (acide hyponiobique de Rose) peuvent être considérés comme concordants et diffèrent peu de ceux qui correspondent à la formation du sel $3NaO,Nb^2O^5$, il n'en est plus de même avec l'acide tantalique, et Rose avait conclu de ses expériences à la formation de sels différents.

Scheerer, en 1861, étudiant l'action de la silice sur le carbonate de soude, crut établir que la silice et la soude se combinent en diverses proportions suivant la température et les quantités d'acide et de carbonate mises en présence.

M. Mallard (1) a montré que les acides métalliques se comportent différemment suivant qu'ils sont monobasiques ou bibasiques.

L'alumine, le sesquioxyde de fer, l'acide borique, donnent rapidement une perte en acide carbonique correspondant aux sels NaO,Al^2O^3 ; NaO,Fe^2O^3 ; NaO,BoO^3.

Avec les acides bibasiques les phénomènes sont plus complexes :

1° La proportion d'acide carbonique chassé tend vers une limite qui varie d'une manière continue avec la température.

2° Le phénomène est limité : d'une part, par la tension de l'acide carbonique à la surface du mélange dans le creuset ; d'autre part, par la réaction mutuelle des deux sels monobasique et bibasique.

Les acides niobique et tantalique étant, comme nous le verrons plus loin, au moins tribasiques, il y avait quelque intérêt à les étudier par les méthodes mêmes de M. Mallard.

Les résultats sont beaucoup plus simples que ceux que l'on observe avec les acides bibasiques (silice, acide titanique).

1° *Acide niobique et carbonate de soude.* — Les pertes en acide carbonique, rapportées à 100 d'acide, sont corrigées de la perte éprouvée par le carbonate de soude seul, déterminée par des expériences préliminaires.

Le carbonate et l'acide réagissaient sensiblement dans le rapport en poids de 4 à 1, ou en équivalents de 10 à 1.

a. Fusion au creuset de platine au-dessus d'un bec Bunsen.

Pression du gaz : 41 millimètres d'eau.

Acide niobique............	1,0085
Carbonate calciné, mais non fondu..................	3,7655

(1) Mallard, *De l'action que la silice et quelques oxydes analogues exercent à une température élevée sur le carbonate de soude* (*Annales de chimie et de physique*. t. XXVIII, p. 88 ; 1873).

Pertes observées de dix minutes en dix minutes :

1	46,35
2	47,62
3	47,62

En vingt minutes, à une température relativement basse, la perte limite est atteinte. La formation d'un niobate tribasique $3NaO,Nb^2O^5$ exigerait 49,26.

b. Bec Bunsen. — Pression du gaz : 18 millimètres d'eau.

Acide niobique	1,013
Carbonate	4,012

On observe de dix en dix minutes les pertes suivantes :

1	25,07
2	36,82
3	40,27
4	42,74
10	47,38

Sauf la rapidité d'action, la limite est sensiblement la même que précédemment.

c. Bec Bunsen. — Pression : 18 millimètres.

Acide niobique	0,996
Carbonate	4,040

Au bout de dix minutes, la matière étant fondue, on fait passer dans le creuset un courant d'air sec. La limite est atteinte après une heure dix minutes de chauffe ; elle est de 47,29 égale aux précédentes.

L'expérience est continuée en substituant au courant d'air un courant d'acide carbonique sec. On constate une absorption lente, et, au bout de trois heures dix minutes, la perte se trouve réduite à 42,21.

La limitation de la perte en acide carbonique par la tension du gaz ne se manifeste donc ici qu'à condition que cette dernière ait atteint une valeur bien supérieure à celle qui s'exerce dans le creuset.

Quant aux expériences faites à des températures supérieures au chalumeau, elles ne donnent pas de résultats différents de ceux que l'on vient de signaler. De plus, l'incertitude des corrections ne permet pas de leur attribuer une confiance absolue.

H. Rose (*Pogg. Ann.*, CXIII, p. 105) opérait dans des conditions de température très différentes et mal déterminées ; il ne faisait pas les corrections relatives aux pertes éprouvées par le carbonate seul ; enfin, pour une partie d'acide, les poids de carbonate variaient dans le rapport de 4 à 13. Les nombres obtenus ont varié de 47,7 à 52,1. Dans un cas où il avait négligé d'employer un acide provenant de la décomposition par l'eau de l'oxychlorure, la perte obser-

vée fut de 34,1 pour 100 d'acide. Ce résultat doit être attribué à la présence de l'acide tantalique (A. Joly).

NIOBATES DE POTASSE.

H. Rose n'avait pu préparer de niobate de potasse cristallisé. M. Marignac, opérant avec de l'acide niobique pur, en a obtenu plusieurs, et l'étude de leurs formes cristallines ne laisse aucun doute sur leur identité.

a.) $3\,Nb^2O^5, 4\,KO, 4\,HO + 12\,HO$. — Pour obtenir ce sel, on fond l'acide niobique avec deux ou trois fois son poids de carbonate de potasse; on reprend par

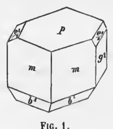


Fig. 1.

l'eau, on concentre par évaporation dans le vide, et il se dépose en gros cristaux prismatiques dérivant d'un prisme rhomboïdal oblique (*fig.* 1).

	Calculé.	Observé.
$m\,m$	109° 20′	109° 20′
$e^{1/2}\,m$	125° 20′	125° 20′
$p\,m$	94° 30′	94° 30′
$pe^{1/2}$	131° 44′	131° 44′
$g^1\,b^1$	114° 37′	114° 42′

Limpides et éclatants, les cristaux s'effleurissent bientôt au contact de l'air. Chauffé sur une lame de platine, le sel fond en partie dans son eau de cristallisation, puis se dessèche, jaunit quand on le chauffe au rouge, mais ne fond pas. Il reprend par le refroidissement sa couleur blanche, mais le résidu ne se redissout plus intégralement dans l'eau. A 100 degrés, il perd 14,5 pour 100 d'eau et se redissout alors complètement.

		Calculé.	Trouvé.	
$3\,Nb^2O^5$	402	54,77	53,88	»
$4\,KO$	188	25,61	25,32	»
$4\,HO$	36	4,91	»	4,50
$12\,HO$	108	14,71	14,52	14,70
	734	100,00		

Un courant d'acide carbonique traversant la dissolution de ce sel précipite un sel acide, mais la liqueur surnageante, concentrée par l'ébullition, ne laisse déposer aucun sel cristallisé.

b.) $7Nb^2O^5,8KO,9HO + 23HO$. — Le sel précédent se décompose quand on le redissout dans l'eau et par une lente évaporation, le liquide laisse déposer des cristaux présentant une autre forme cristalline et offrant une autre composition.

Octaèdres dérivant d'un prisme rhomboïdal droit. Redissous dans l'eau, ce sel cristallise de nouveau sous la même forme; mais il tend à former une dissolution sursaturée qui se prend tout à coup en masse.

Il perd de 12,60 à 12,80 pour 100 d'eau par dessiccation à 100 degrés; et, par calcination, il éprouve une perte plus faible que celle qui est indiquée par la formule ci-dessus (5,05), probablement par suite d'une absorption d'acide carbonique.

c.) $2Nb^2O^5,3KO,6HO + 7HO$. — S'obtient en ajoutant à la dissolution des sels précédents un excès de potasse caustique. Par concentration lente, on obtient des cristaux très nets, mais qui s'effleurissent assez rapidement à l'air. Octaèdres dérivant d'un prisme rhomboïdal droit.

Perte à 100 degrés : 11,58 pour 100.

d.) $3Nb^2O^5,KO,5HO$. — Lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'un fluoxyniobate de potasse avec du bicarbonate de potasse, la presque totalité de l'acide niobique est précipitée à l'état d'un niobate acide de potasse, pulvérulent, léger, qui est à peu près insoluble dans l'eau. La composition du sel desséché à 100 degrés est représentée par la formule $3Nb^2O^5,KO,5HO$.

e.) $2Nb^2O^5,KO + 51/2\,HO$. — M. Birger-Santesson (*Bull. de la Soc chim.*) 1875, XXIV, p. 53, a obtenu ce composé en fondant équivalents égaux d'acide niobique et de carbonate de potasse. Lamasse fondue et refroidie présente une structure cristalline; traitée par l'eau, elle laisse le niobate insoluble.

f.) $Nb^2O^5,2KO + 11HO$. — Ce sel a été obtenu en fondant le sel précédent avec un grand excès de carbonate de potasse; on traite par l'eau la masse fondue et le sel reste comme résidu insoluble. (Birger-Santesson, *loc. cit.*)

g.) *Niobate mixte de potasse et de soude*, $3Nb^2O^5,3KO,NaO,9HO$. — Lorsqu'on ajoute à la dissolution d'un niobate de potasse une dissolution de potasse renfermant de la soude, on obtient un précipité blanc, pulvérulent, insoluble dans la liqueur alcaline et peu soluble dans l'eau. L'analyse du sel desséché à 100 degrés est représentée par la formule $3Nb^2O^5,3KO,NaO,9HO$.

Nous ajouterons aux sels précédents deux autres niobates de potasse obtenus par voie sèche (A. Joly).

Niobate monobasique, KO,Nb^2O^5. — L'acide niobique se dissout au rouge vif dans le fluorure de calcium. Si l'on fond avec une petite quantité de carbonate de potasse (1 équivalent de carbonate de soude pour 1 équivalent d'acide employé) la masse cristalline ainsi obtenue, on trouve, après refroidissement lent, à la surface du culot et contre les parois du creuset, de belles tables rectangulaires trémisées d'un jaune-paille. Vu la nature de la gangue, il est très pénible d'isoler ces cristaux, et ce n'est qu'après plusieurs jours d'un traitement par l'acide sulfurique étendu et bouillant, qui ne les altère nullement, et des lavages prolongés, que la purification peut être considérée comme complète.

On s'est assuré que ce sel, repris par l'eau, ne laissait aucun résidu insoluble, et que la dissolution ne renfermait pas de chaux.

		Calculé.	Trouvé.
KO	47	25,96	25,40
Nb^2O^5	134	74,04	74,16
	181	100,00	99,56

Les cristaux renfermaient en outre une très petite quantité de sesquioxyde de fer. On ne peut mesurer sur ces cristaux que des angles de 90 degrés; mais l'examen dans la lumière polarisée montre qu'ils n'appartiennent pas au système cubique.

Niobate acide de potasse, $3KO, 4Nb^2O^5$. — L'acide niobique, maintenu au rouge blanc pendant plusieurs heures dans un creuset de platine avec deux fois son poids environ de sulfate de potasse, donne un sel différent du précédent. Après lavages prolongés, qui enlèvent du sulfate de potasse en excès, il reste une matière cristallisée en minces lamelles transparentes, à éclat nacré, correspondant à la formule $3KO,4Nb^2O^5$:

		Calculé.	Trouvé.
$3KO$	141	20,83	21,59
$4Nb^2O^5$	536	79,17	78,41
	677	100,00	100,00

Henri Sainte-Claire et M. Damour avaient obtenu avec l'acide tantalique le sel correspondant $3KO,4Ta^2O^5$, dans des circonstances analogues.

NIOBATES DE SOUDE

a.) *Niobate monobasique*, $NaO,Nb^2O^5 + 5HO$. — M. Marignac n'a pu obtenir de niobate de soude nettement cristallisé. H. Rose (*Pogg. Ann.s* CXIII, p. 292) en a décrit plusieurs, dont quelques-uns ne sont pas de composition bien constante. Il en est un pourtant que l'on obtient en cristaux bien définis en fondant de l'acide niobique pur avec trois fois son poids de carbonate de

soude. La masse fondue est laissée quelque temps en contact avec une petite quantité d'eau froide qui enlève le carbonate alcalin en excès et ne dissout que des traces de niobate sodique. Le résidu insoluble se dissout dans l'eau bouillante et abandonne, par refroidissement, de petits cristaux prismatiques très brillants qui paraissent appartenir au système rhombique (A. Joly, *Ann. de l'École normale supérieure*, VI, p. 164). Ce niobate a été obtenu également par M. Birger-Santesson (*Bull. de la Soc. chim.*) XXIV, p. 52), en faisant bouillir de l'acide niobique avec une solution d'hydrate sodique. Le résidu insoluble, séparé de la solution alcaline, est dissous dans l'eau; il cristallise par évaporation de cette dissolution.

D'après H. Rose ce sel est soluble dans 200 parties d'eau à 14 degrés et dans 75 parties à 100 degrés. Un excès de soude le précipite de sa dissolution.

La formule $NaO,Nb^2O^5 + 6HO$ s'accorde assez exactement avec les analyses de Rose.

		Calculé.	Trouvé. H. Rose.	Trouvé. A. Joly.	Trouvé. B.-Santesson.
Nb^2O^5	134	61,18	60,82	61,14	61,58
NaO	31	14,15	15,86	»	14,41
6HO	54	24,67	»	»	23,54
	219	100,00			99,53

Ce niobate est peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans une solution de soude ou de carbonate de soude; exposée à l'air, la dissolution se trouble et laisse déposer un niobate acide pulvérulent. Il résulte de la décomposition par l'eau d'un sel plus riche en alcali, probablement $3NaO,Nb^2O^5$.

La dissolution de ce sel, traitée par un courant d'acide carbonique, laisse déposer un précipité gélatineux $NaO,4Nb^2O^5 + HO$.

b.) $2NaO,3Nb^2O^5+9HO$. — Amorphe, insoluble dans l'eau. Obtenu en fondant l'acide niobique avec la soude et reprenant par l'eau bouillante qui le laisse comme résidu (Birger-Santesson).

		Calculé.	Trouvé.	
2NaO	62	11,38	11,49	11,23
$3Nb^2O^5$	402	73,76	73,31	73,66
9HO	81	14,86	14,66	14,34
	545	100,00	99,46	99,23

NIOBATES DE CHAUX.

Niobate bibasique, $2CaO,Nb^2O^5$. — On introduit dans un creuset de platine de l'acide niobique bien pur, avec un grand excès de chlorure de calcium récemment fondu. Le creuset, protégé, comme toujours, par un creuset de terre,

est chauffé pendant cinq à six heures au rouge très vif; on laisse refroidir lentement dans l'eau bouillante acidulée par l'acide chlorhydrique. On lave à plusieurs reprises par décantation et lévigation.

Après tamisage, qui sépare une poussière cristalline, on trie à la pince.

	I.	II.	Oxygène.	
Acide niobique......	70,29	70,32	20,98	Rapport $^5/_2$.
Chaux.............	30,07	»	8,59	
	100,36			

La formule $2CaO,Nb^2O^5$ exigerait :

Acide niobique..............	70,53
Chaux......................	29,47
	100,00

Ce niobate se présente sous la forme de petits prismes incolores très brillants, le plus souvent maclés, ce qui fait que les mesures effectuées au goniomètre de Wollaston ne sont possibles que sur un petit nombre d'échantillons. Ils appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit; quelques cristaux, réduits à l'état de tables rectangulaires très minces par le développement excessif des faces g', peuvent être examinés au microscope polarisant. Le plan des axes optiques est perpendiculaire à g' et parallèle à l'axe vertical du prisme.

Les mesures effectuées dans la zone du prisme s'écartent peu des angles suivants :

$h'm$....................	139 degrés.
$h'g^2$..................	112 —

Pour la niobite les angles correspondants sont 140 degrés et 111° 54'. Les cristaux de niobate bibasique de chaux ne sont pas attaqués par les acides nitrique et chlorhydrique; l'acide sulfurique bouillant les attaque lentement.

L'adjonction de silice au mélange d'acide niobique et de chlorure de calcium donne lieu au même produit; on n'a pu constater la production d'un siliconiobate, quelles que fussent les proportions d'acide niobique et de silice mises en présence.

L'acide titanique et le zircone ne sont attaqués par le chlorure de calcium qu'en présence de la silice, et la perowskite CaO,TiO^2 résulte, comme l'a montré M. Hautefeuille, de la décomposition du sphène qui s'est formé tout d'abord (A. Joly).

Niobate monobasique, CaO,Nb^2O^5. — L'action directe du chlorure de calcium sur l'acide niobique au rouge vif ne donne jamais que le niobate à 2 équivalents de chaux. On prépare un niobate monobasique en chauffant pendant quatre ou cinq heures, dans un creuset de platine, le mélange suivant :

Acide niobique	7 parties.	
Fluorure de calcium	2	—
Chlorure de potassium fondu en excès.		

En reprenant par l'eau, qui dissout le fondant, on trouve le fond du creuset tapissé de longues aiguilles très minces légèrement colorées en rose.

On peut remplacer le fluorure par du chlorure de calcium en employant les proportions suivantes :

Acide niobique	2 parties.	
Chlorure de calcium	1	—
Chlorure de potassium fondu en excès.		

	I.	II.	Oxygène.	
Acide niobique...	82,60	82,14	24,65	Rapport 5,03.
Chaux	17,16	»	4,90	
	99,76			

La formule CaO,Nb^2O^5 exigerait :

Acide niobique	82,72
Chaux	17,28
	100,00

Les cristaux paraissent dériver d'un prisme rhomboïdal droit. Leur forme laminaire ou les macles rendent les mesures très difficiles (A. Joly).

NIOBATES DE MAGNÉSIE.

Niobate de magnésie tétrabasique, $4MgO,Nb^2O^5$. — On place dans un creuset de platine de l'acide niobique avec un excès de chlorure de magnésium récemment fondu et bien pur ; il convient de mettre à la surface un peu de chlorhydrate d'ammoniaque. Le creuset, muni de son couvercle, est placé, enveloppé de magnésie, dans un creuset de terre luté. On chauffe dans un bon fourneau à vent avec du coke de cornue, en ayant soin d'élever la température aussi rapidement que possible jusqu'au rouge blanc ; cette température est soutenue pendant une heure environ. Un refroidissement lent paraît favorable au développement des cristaux, mais il entraîne la formation de périclase, dont il est difficile de se débarrasser.

Lorsqu'on traite par l'eau la matière fondue restée dans le creuset de platine, il reste, après disparition du chlorure de magnésium en excès, de larges plaques hexagonales transparentes, incolores ou légèrement colorées en jaune.

Ces plaques peuvent atteindre de 4 à 5 millimètres de diamètre, ce qui permet de les séparer aisément d'une poussière cristalline ou d'autres cristaux prismatiques qui les accompagnent d'ordinaire ; il suffit pour cela de les agiter

sur un tamis très fin ; un triage à la pince permet ensuite d'en recueillir une quantité suffisante pour l'analyse. Si l'on examine ces plaques au microscope, on n'y trouve aucune trace d'inclusions étrangères.

L'analyse a été faite en attaquant la matière finement pulvérisée par le bisulfate d'ammoniaque dans un creuset de platine. Lorsque la dissolution est complète, on reprend par l'eau qui, à l'ébullition, précipite l'acide niobique en flocons volumineux. L'acide est reçu sur un filtre, desséché et calciné jusqu'à cessation de perte de poids. Dans la liqueur filtrée, la magnésie est précipitée à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

On a obtenu ainsi :

	I.	II.	Oxygène.	Rapport.
Acide niobique....	62,23	61,26	18,58	1,24 ou $^5/_4$.
Magnésie.........	37,55	37,80	15,02	
	99,78	99,06		

La formule $4MgO,Nb^2O^5$ exige :

Acide niobique..............	62,62
Magnésie....................	37,38
	100,00

Les lames hexagonales de niobate de magnésie présentent l'éclat particulier aux lames de mica, dont elles ont d'ailleurs tous les caractères extérieurs.

La densité prise sur les cristaux triés est de 4,37. Ces cristaux n'exercent aucune action sur la lumière polarisée parallèle, les traversant normalement; l'action devient manifeste si l'on incline la plaque. Au microscope polarisant dans la lumière convergente, on aperçoit nettement les anneaux et la croix noire des cristaux à un axe ; ils appartiennent donc au système rhomboédrique (A. Joly).

Niobate tribasique, $3MgO,Nb^2O^5$. — Les cristaux de ce sel accompagnent fréquemment les lames hexagonales du niobate à 4 équivalents de magnésie, sur lesquelles ils se trouvent implantés, et l'impossibilité de les séparer complètement fait que peu d'opérations permettent d'obtenir des cristaux assez purs pour l'analyse.

Ce sont de petits prismes fortement aplatis, transparents et incolores.

L'analyse faite sur des cristaux triés à la pince donne :

		Calculé.	Trouvé.
$3MgO$...........	60	30,92	30,28
Nb^2O^5..........	134	69,08	69,72
	194	100,00	100,00

(A. Joly.)

Niobate bibasique, $2MgO,Nb^2O^5$. — Dans une préparation de niobate de magnésie hexagonal se sont formés de petits prismes très brillants, d'un noir d'acier.

Leur couleur noire n'est que superficielle et provient d'une réduction partielle par le chlorhydrate d'ammoniaque qui accompagne presque toujours le chlorure de magnésium fondu. La poudre est grise, mais une calcination au rouge pendant quelques minutes suffit pour faire disparaître toute coloration.

	Trouvé.	Calculé.
	—	—
$2MgO$	76,50	77,02
Nb^2O^5	23,24	22,98
	99,74	100,00

Quoique très petits, ces cristaux permettent des mesures assez précises par suite de la netteté des faces. Ils dérivent d'un prisme rhomboïdal droit dont la forme primitive diffère peu de celle de la niobite. Si l'on place horizontalement la plus grande dimension du prisme de telle sorte qu'elle devienne la grande diagonale de la base, et si l'on prend les mêmes notations que pour le niobate de fer, on a :

	Niobate de magnésie.	Niobite (calculée).
	—	—
$a^{1/2}\ a^{1/2}$	128° 14′	»
$h^1\ a^{1/2}$	154° 7′	154° 35′
$h^1\ g^2$	110° 20′	111° 54′

(A. Joly.)

Niobate de magnésie hydraté. — Par double décomposition entre le niobate de soude et un sel de magnésie, H. Rose a obtenu un précipité gélatineux retenant à 100 degrés 4 équivalents d'eau, et dont la composition, à l'état anhydre, est représentée par la formule MgO,Nb^2O^5.

NIOBATES D'YTTRIA.

L'acide niobique se trouvant fréquemment associé à l'yttria dans les minéraux naturels, il était intéressant d'étudier par synthèse et à l'état de pureté des niobates de cette base.

En maintenant au rouge blanc, pendant quatre heures, le mélange suivant :

Acide niobique	2 parties.
Chlorure d'yttrium	2 —
Chlorure de potassium fondu en excès.	

il reste, après dissolution de l'excès de chlorure dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique et lavages prolongés, une poudre blanche, cristalline, composée

de petits octaèdres, qui, d'après l'examen au microscope, dans la lumière polarisée parallèle, n'appartiennent pas au système cubique.

L'analyse faite par le bisulfate d'ammoniaque donne :

		Oxygène.
Acide niobique...........	52,33	16,62
Yttria....................	47,19	9,47
	99,52	

Le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est ici de 1,65, soit $\frac{5}{3}$.

La formule $3\,YO,Nb^2O^5$ exigerait (1) :

Acide niobique..............	52,7
Yttria......................	47,3
	100,00

Ce sel est à rapprocher de la fergusonite du Groenland, qui se présente sous forme d'octaèdres quadratiques hémièdres. D'après les analyses de M. Rammelsberg (2), ce minéral peut être considéré comme un mélange isomorphique de niobates et de tantalates tribasiques d'yttria et d'erbine.

Il se produit en même temps, dans l'opération précédente, de longs prismes très déliés, que l'on peut séparer par tamisage du produit précédent, mais qui n'ont été obtenus qu'en trop petite quantité pour être soumis à l'analyse. Ces cristaux représentent probablement un autre niobate moins riche en yttria, peut-être $2\,YO,Nb^2O^5$, un des principes constituants des yttrotantalites. Suivant Rammelsberg, la tyrite de Halle, près d'Arendal, est un niobate bibasique d'yttria, et les variétés d'yttrotantalites d'Ytterby et de Korarfvet des niobotantalates bibasiques de la même base. Il est rare de rencontrer des cristaux d'yttrotantalites; d'après M. Nordenskjöld, ils appartiendraient au système rhombique, la forme primitive différant peu de celle de la tantalite (A. Joly).

NIOBATE DE MANGANÈSE.

On obtient un niobate monobasique en maintenant au rouge blanc pendant une heure environ :

Acide niobique............ 1 partie.
Protofluorure de manganèse. 1 —
Chlorure de potassium fondu en excès.

Un refroidissement lent dans le fourneau favorise le développement des cristaux.

(1) L'équivalent de l'yttria employée dans cette préparation était 32.
(2) Rammelsberg, *Pogg. Annalen*, t. CL, p. 198.

Ce sont des prismes rhombiques roses, transparents, se présentant parfois sous forme de larges lames rectangulaires.

La densité prise à 18 degrés est de 4,94.

La composition est celle d'un niobate manganeux MnO,Nb^2O^5. On a en effet :

		Calculé.	Trouvé.
MnO..........	33,5	20,94	21,15
Nb^2O^5.........	134	79,06	79,13
	169,5	100,00	100,28

Même en présence d'un excès de fluorure manganeux, on n'a pu obtenir de produits différents.

Les *niobites* renferment toutes du manganèse et doivent être considérées, d'après les analyses de M. Marignac, comme des niobotantalates de protoxyde de fer et de manganèse :

$$\left.\begin{matrix} MnO \\ FeO \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Nb^2O^5, \\ Ta^2O^5. \end{matrix}$$

Le niobate manganeux est donc un des constituants de ce groupement isomorphique. Les mesures goniométriques effectuées sur des cristaux très nets ne diffèrent pas sensiblement des mesures faites par Schrauf (1) et M. Descloiseaux (2) sur des cristaux du Groënland.

L'angle du prisme est de 100° 40′ et l'on a, pour le rapport d'un des côtés de la base à la hauteur,

$$\frac{b}{h} = \frac{1000}{671,62}.$$

	Mesuré.	Calculé.	D'après M. Des Cloizeaux.
$h^1\ m$..........	140° 20′	»	140°
$h^1\ h^{1/3}$........	162° 10′	162° 19′	»
$h^1\ h^3$.........	158° 00′	157° 33′	»
$h^1\ g^1$.........	127° 00′ environ	125° 55′	»
$h^1\ g^{1/3}$.......	99° 28′	99° 47′	»
$h^1\ a^2$.........	117° 44′	»	118° 20′
$a^2\ p$..........	152° 16′	152° 07′	151° 30′
$h^1\ a^{1/2}$.......	153° 20′	154° 35′	»

La niobite du Groenland a sa forme primitive définie, d'après M. Descloizeaux, par l'angle de 100° 40′ et par le rapport

$$\frac{b}{h} = \frac{1000}{675,69}.$$

(1) *Minéralogie* de Dana.
(2) *Ann. des mines*, VIII, p. 386.

Les faces h_3^1, g^1, g_3^1 et a_2^1 n'ont pas été observées sur les cristaux du Groenland (A. Joly).

NIOBATE DE FER

C'est de tous les niobates celui qu'il est le plus difficile d'obtenir à l'état de pureté ou en cristaux mesurables.

On peut le préparer, comme le niobate de manganèse, en portant au rouge blanc, pendant deux heures, dans un creuset de platine, le mélange suivant :

Acide niobique........... 3 parties.
Protofluorure de fer...... 2 —
Chlorure de potassium fondu en excès.

On obtient, après traitement par l'eau, de gros prismes noirs d'acier, fibreux et fréquemment mélangés d'acide niobique cristallisé, ce qui rend les mesures difficiles et les analyses incertaines.

Le même procédé qui a permis à M. Debray (1) d'obtenir de beaux cristaux de wolfram ne donne ici que des résultats très imparfaits. Lorsqu'on fait passer au rouge blanc un courant d'acide chlorhydrique sur un mélange intime d'acide niobique et de sesquioxyde de fer, on obtient, outre de l'acide niobique cristallisé, de petits prismes très brillants, noir de fer; mais ces cristaux ne se produisent jamais qu'en très minime quantité (A. Joly).

Niobate ferrique. — Par double décomposition entre le niobate de soude $NaO,Nb^2O^5 + Aq$ et le perchlorure de fer, H. Rose a obtenu un précipité gélatineux brun dont la composition, calculée d'après l'équivalent $Nb^2 = 94$, est :

$$3Nb^2O^5, 2Fe^2O^3 + 8HO.$$

NIOBATE DE FER ET DE MANGANÈSE.

La présence du manganèse semble faciliter la production de cristaux nets, mais toujours très petits, de niobite.

C'est ainsi qu'en chauffant au rouge vif le mélange suivant :

Acide niobique .... 5 parties.
Protofluorure de fer......... 4 —
Protofluorure de manganèse.. 2 —

on obtient de petits cristaux noirs très brillants, rappelant, par leur forme ramassée, les cristaux de niobite du Groenland.

Leur densité est de 5,24.

(1) *Comptes rendus*, LV, p. 287.

L'analyse donne :

Acide niobique..............	77,99
Protoxyde de fer.............	14,89
Protoxyde de manganèse.......	7,22
	100,10

ou très sensiblement :

$$(2/3\,FeO, 1/3\,MnO), Nb^2O^5.$$

Cette composition diffère peu de celle de la niobite de Chanteloube, près de Limoges, découverte et analysée par M. Damour et qui renferme :

Acide niobique..............	78,74
Protoxyde de fer.............	14,50
Protoxyde de manganèse......	7,17
	100,41

La densité de cette dernière variété (5,72) est un peu plus élevée que celle de la variété artificielle, mais on ne doit pas oublier que la niobite de Limoges renferme une assez forte proportion d'acide tantalique, ce qui, tout en élevant la densité, augmente en même temps la proportion d'acide métallique (A. Joly).

NIOBATES D'ARGENT, DE CUIVRE ET DE MERCURE.

Ces sels ont été obtenus par Rose, par voie humide, en précipitant le niobate de soude NaO,Nb^2O^5 par les solutions métalliques correspondantes.

Le niobate d'argent ($AgO,Nb^2O^5+2\,HO$) est un précipité jaunâtre qui devient brun par la dessiccation et noircit à 100 degrés.

Le niobate de cuivre ($CuO,Nb^2O^5+2\,HO$) est un précipité gélatineux vert clair.

Lorsqu'on verse dans la dissolution du niobate monobasique de soude du nitrate de sous-oxyde de mercure, on obtient un précipité jaunâtre pâle, qui devient verdâtre et rougit à 100 degrés. Il aurait comme composition $Hg^2O, Nb^2O^5+3\,HO$.

CARACTÈRES ANALYTIQUES.

Dans la dissolution des niobates alcalins, l'acide sulfurique étendu donne un précipité blanc, volumineux et légèrement opalin d'acide niobique.

L'acide chlorhydrique donne, dans les mêmes dissolutions, un précipité blanc, gélatineux, insoluble dans un excès d'acide, même à l'ébullition, mais qui disparaît lorsque après avoir séparé par le filtre la liqueur acide, on reprend par

l'eau ; ce précipité est également soluble dans un excès de potasse, ce qui le distingue de l'acide tantalique.

L'acide azotique et l'acide acétique donnent un précipité insoluble dans un excès d'acide, à l'ébullition.

L'acide phosphorique donne un précipité avec les dissolutions concentrées : le précipité ne se forme pas si les dissolutions sont étendues. L'acide arsénique ne produit pas de précipité, même à l'ébullition.

L'acide cyanhydrique étendu produit immédiatement un précipité épais. Les acides oxalique, tartrique et citrique ne précipitent pas l'acide niobique de ses dissolutions alcalines.

L'infusion de noix de galle donne, dans ces mêmes dissolutions, rendues acides par l'addition d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, un précipité rouge orangé foncé, volumineux. Le précipité ne se produit pas en présence des acides tartrique et citrique.

Les niobates métalliques desséchés se dissolvent dans l'acide sulfurique bouillant, et lorsqu'on reprend par un grand excès d'eau et que l'on fait bouillir, l'acide niobique se précipite. Quand ils ont été fortement calcinés, les niobates sont attaqués lentement, mais complètement, soit par le bisulfate d'ammoniaque, soit par le bisulfate de potasse.

La plupart de ces réactions sont communes à l'acide niobique et à l'acide tantalique. Pour distinguer ces deux acides, on les dissout dans l'acide fluorhydrique, et, en présence du fluorure de potassium, on cherche à obtenir, par évaporation de la dissolution, un fluosel. Dans le cas où l'on a affaire à de l'acide niobique, on obtient un sel en petits cristaux lamellaires, bien facile à distinguer du fluosel tantalique. Les caractères distinctifs de ces deux fluosels ont été ou seront donnés en détail, en faisant l'histoire de chacun d'eux ; nous insisterons, en étudiant l'analyse des minéraux niobifères et tantalifères sur l'emploi qu'en a fait M. Marignac pour séparer le niobium et le tantale.

L'acide niobique jaunit lorsqu'on le porte au rouge et reprend sa couleur blanche par le refroidissement.

L'acide niobique dissous dans une liqueur acide et les niobates alcalins, en présence de l'acide chlorhydrique et du zinc, donnent une liqueur d'un beau bleu, et un précipité bleu si la dissolution est concentrée. Par un contact prolongé du zinc, la liqueur devient brune. C'est en ajoutant à la dissolution d'un niobate de soude de l'acide chlorhydrique, puis de l'acide sulfurique étendu et du zinc, que l'on obtient la plus belle couleur bleue. Cette coloration ne se produit pas avec les composés du tantale ; mais, comme il est des circonstances où avec les composés du niobium on ne réussit pas à obtenir cette coloration, c'est là un caractère bien incertain.

SULFURE DE NIOBIUM.

On ne peut obtenir par voie humide de combinaison du soufre avec le niobium : ni l'hydrogène sulfuré, ni les sulfures alcalins ne précipitent le niobium de ses dissolutions. On n'a guère mieux réussi par voie sèche.

H. Rose a tenté de préparer un sulfure de niobium en faisant passer un courant de vapeurs de sulfure de carbone sur l'acide niobique chauffé au rouge. Il a obtenu ainsi une poudre noire, prenant l'éclat métallique sous le brunissoir, et qui se transforme, par calcination à l'air, en acide niobique.

On obtient un produit analogue quand on fait agir l'hydrogène sulfuré sur l'oxychlorure de niobium, ou sur le niobate de soude chauffé au rouge.

La teneur en soufre a varié, d'après H. Rose, de 29,9 à 33,85 pour 100, ou, en d'autres termes, 100 parties d'acide ont donné de 109 à 113 parties du produit sulfuré. La formule Nb^2S^5 exigerait 36,2 pour 100 de soufre ; 100 parties d'acide se transformeraient en 129,8 parties de sulfure. Il est possible que l'on ait obtenu dans ces réactions un oxysulfure $Nb^2O^2S^3$ qui contiendrait 30,38 pour 100 de soufre, ou correspondrait à la transformation de 100 parties d'acide en 117,9 d'oxysulfure (Delafontaine, *Archiv. de Genève*, XXVII, p. 173).

M. Rammelsberg (*Journ. für prakt. Chemie*, CVIII, p. 95) a proposé la formule $Nb^2O^2S^2$, qui exigerait que 100 parties d'acide niobique donnassent 105,9 parties d'oxysulfure.

Cependant la formule Nb^2OS^3 se rapproche beaucoup plus des nombres obtenus par H. Rose. Elle indiquerait que 100 parties d'acide donnent 111,9 d'oxysulfure. La moyenne des nombres observés par Rose est très voisine de celui-ci.

COMBINAISONS DU NIOBIUM AVEC LE CHLORE

On connaît deux composés chlorés du niobium : le plus important est le pentachlorure, Nb^2Cl^5, c'est aussi le plus anciennement connu ; le trichlorure, Nb^2Cl^3, a été obtenu par M. Roscoe en 1879. Il existe en outre un oxychlorure $Nb^2O^2Cl^3$, qui a été étudié par H. Rose sous le nom de *chlorure hyponiobique*.

TRICHLORURE DE NIOBIUM (Nb^2Cl^3).

Équivalent. Poids atomique.... 200,5.

M. Roscoe (*Chemical News*, XXXVII) a obtenu le trichlorure de niobium en faisant passer lentement les vapeurs de pentachlorure dans un tube chauffé au rouge. Il se dépose sur les parois du tube sous la forme d'un dépôt noir, à éclat métallique, ressemblant à de l'iode. Il est fixe, non déliquescent. L'eau et l'ammoniaque ne le décomposent pas ; l'acide nitrique étendu le convertit en acide niobique et en acide chlorhydrique. Chauffé à l'air, il émet d'épaisses fumées blanches.

Le trichlorure de niobium décompose au rouge le gaz carbonique, en donnant de l'oxyde de carbone et un sublimé blanc d'oxychlorure de niobium. Cette décomposition du gaz carbonique par un chlorure est un fait digne de remarque,

et permet d'expliquer que les tentatives aient été vaines pour passer de l'oxychlorure de niobium $Nb^2O^2Cl^3$ au trichlorure par désoxydation, au moyen du charbon. Lorsqu'on fait passer, en effet, les vapeurs d'oxychlorure de niobium sur du charbon chauffé au rouge, dans une atmosphère d'acide carbonique, l'oxychlorure ne subit pas d'altération. Mais si l'on remplace le courant d'acide carbonique par un courant de chlore, l'oxychlorure se transforme en pentachlorure.

H. Deville et M. Troost (*Comptes rendus*, LX, p. 1221) avaient signalé déjà antérieurement la formation d'une petite quantité d'un sous-chlorure d'un violet brun, qu'ils obtenaient en faisant passer sur des fils de magnésium des vapeurs d'oxychlorure. Ce sous-chlorure est évidemment identique au trichlorure de M. Roscoe.

PENTACHLORURE DE NIOBIUM (Nb^2Cl^5).

Équivalent. Poids atomique............	271,5
Equivalent en volume................	4
Densité rapportée à l'hydrogène........	135,5
Densité observée.....................	9,6

PRÉPARATION.

Le chlorure de niobium prend naissance en même temps qu'une certaine quantité d'oxychlorure lorsqu'on fait passer au rouge vif un courant de chlore sur un mélange intime d'acide niobique anhydre et de charbon. Comme l'a observé H. Rose, qui a fait de nombreuses préparations des composés chlorés du niobium, il est bien difficile d'obtenir le chlorure exempt d'oxychlorure, et les singularités qu'il remarquait dans cette préparation, explicables pour nous, depuis que H. Deville et Troost ont obtenu de l'oxychlorure en faisant passer les vapeurs du chlorure sur l'acide chauffé au rouge, furent cause qu'il se trompa sur la nature de ces deux composés et de leurs relations de composition.

On mélange intimement de l'acide niobique anhydre et du charbon de sucre en poudre fine, et l'on calcine le tout dans un creuset de charbon au fourneau à vent. On doit employer un grand excès de charbon par rapport aux proportions qu'indiquerait la théorie, 3 à 4 fois plus de charbon que d'acide. On introduit la matière dans un large tube de verre de Bohême, de manière qu'elle n'occupe que le cinquième environ de sa longueur, et le tube porte quelques étranglements, de manière à former autant de grandes ampoules dans lesquelles on condensera la matière.

On chauffe peu à peu le tube dans toute sa longueur sur une grille à gaz, dans un courant lent d'acide carbonique sec, de façon à chasser toute trace d'humidité; puis on laisse refroidir. On dirige dans le tube un courant prolongé de chlore, et lorsque l'air et l'acide carbonique ont été expulsés par le chlore, on porte au

rouge la partie du tube qui renferme le mélange d'acide et de charbon. On condense le chlorure formé dans la première ampoule; le courant gazeux, qui doit être fort lent, en entraîne toujours dans les ampoules suivantes.

Lorsque la transformation en chlorure s'est effectuée, on distille dans le courant de chlore les chlorures qui se sont déposés, et l'on parvient ainsi à séparer le chlorure de l'oxychlorure moins volatil.

Les chlorures formés sont toujours très volumineux, l'oxychlorure particulièrement, et l'on ne peut opérer que sur quelques grammes de matière. Pour transformer en chlorure 12 à 15 grammes d'acide, H. Rose prescrit d'employer un tube d'au moins $1^m,60$ de long et de 2 centimètres de diamètre.

PROPRIÉTÉS.

Le pentachlorure fond à 194 degrés et bout à 240 degrés (Deville et Troost). D'après Rose (et les observations de Rose portaient sur un chlorure renfermant du tantale), le chlorure commence à fondre à 125 degrés.

La densité de vapeur prise à 360 degrés est 9,6 (Deville et Troost, *Comptes rendus*, LVI, p. 891 ; *Ann. de chim. et de phys.*, 4e sér., VIII, p. 46). La densité, calculée pour le volume 4 et l'équivalent $Nb^2 = 94$, est 9,38.

La vapeur de chlorure niobique est jaune.

L'hydrogène, au rouge vif, réduit la vapeur de chlorure de niobium et donne du niobium métallique (Blomstrand, Roscoe).

L'eau décompose le chlorure en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide niobique, qui reste en partie dissous par le liquide acide :

$$Nb^2Cl^5 + 5HO = Nb^2O^5 + 5HCl.$$

A l'air, il répand d'épaisses fumées chlorhydriques et ne peut être changé de récipient sans s'altérer. Lorsque ensuite on le distille, il reste dans le tube un squelette d'acide niobique et il se forme de l'oxychlorure blanc.

L'acide chlorhydrique dissout à froid le chlorure de niobium ; en étendant d'eau et chauffant, la majeur partie de l'acide se précipite. Le zinc introduit dans la solution chlorhydrique d'acide niobique la colore en bleu (voy. *Oxyde inférieur du niobium*).

L'acide sulfurique dissout le chlorure de niobium en donnant une liqueur claire et mettant en liberté de l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on étend d'eau cette solution acide et qu'on chauffe, l'acide se précipite.

L'alcool dissout ce corps. Lorsqu'on distille la dissolution, il se dégage de l'alcool, du chlorure d'éthyle, de l'acide chlorhydrique, et il reste un liquide sirupeux formé vraisemblablement d'un éther niobique soluble dans l'eau. Cette dissolution laisse précipiter de l'acide niobique lorsqu'on la chauffe.

ANALYSE.

En décomposant par l'eau un poids donné de chlorure de niobium pesé dans

un tube scellé, on obtient de l'acide chlorhydrique et de l'acide niobique, qui se précipite en partie et reste en partie dissous dans la liqueur acide. On sursature par de l'ammoniaque, et l'on maintient à une douce chaleur jusqu'à ce que toute odeur ammoniacale ait disparu ; enfin on acidule légèrement par l'acide azotique. L'acide niobique est recueilli sur un filtre lavé, séché et calciné.

La liqueur filtrée, neutralisée par l'ammoniaque, est concentrée par évaporation; elle doit rester parfaitement limpide. On précipite l'acide chlorhydrique par l'azotate d'argent. Il est bon, après avoir desséché le chlorure d'argent à 200 degrés et l'avoir pesé, de le dissoudre dans l'ammoniaque et de s'assurer qu'il ne reste pas un résidu d'acide niobique (Marignac).

	I.	II.	III.
Chlore	65,28	65,23	65,22
Acide niobique	49,39	49,34	»

La formule Nb^2Cl^5 ($Nb^2 = 94$) exigerait :

Chlore	65,38
Acide niobique	49,35

Le chlorure de niobium dont M. Marignac a fait l'analyse avait été préparé par H. Deville et M. Troost, et c'est sur des échantillons de ce chlorure que la densité de vapeur avait été prise. M. Marignac, en transformant en fluosel potassique l'acide provenant de la décomposition par l'eau de ce chlorure, n'a pu y constater la présence de l'acide tantalique.

H. Rose avait trouvé dans le chlorure jaune de niobium de 58,02 à 63,25 pour 100 de chlore et avait obtenu de 55,69 à 49,00 d'acide niobique. Mais ces chlorures étaient évidemment mélangés de chlorure tantalique.

M. Blomstrand avait trouvé des nombres assez voisins de ceux de M. Marignac. En moyenne : chlore, 64,712 ; niobium, 49,794.

OXYCHLORURE DE NIOBIUM ($Nb^2O^2Cl^3$).

Équivalent. Poids atomique	216,5
Équivalent en volume	4
Densité rapportée à l'hydrogène	108,25
Densité de vapeur	7,88

HISTORIQUE.

L'oxychlorure de niobium a été étudié par H. Rose et décrit sous le nom de chlorure *hyponiobique*. D'après les idées de M. Marignac sur la constitution

des composés niobifères, le chlorure hyponiobique de H. Rose devait être un oxychlorure : c'est ce que H. Sainte-Claire Deville et M. Troost ont vérifié par la synthèse.

M. Blomstrand, conservant pour représenter l'acide niobique la formule adoptée par Rose, NbO^2 ou Nb^2O^4, a reconnu le premier la présence de l'oxygène dans le chlorure hyponiobique de H. Rose. Il attribuait à ce composé la formule probable $Nb^4Cl^5O^8$. Le mémoire de M. Blomstrand a été publié dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*, CXXXV, p. 168 (août 1865), au moment même où, dans les *Nouvelles Archives de Genève*, M. Marignac publiait ses *Recherches sur les combinaisons du niobium*. Par des méthodes d'investigation entièrement différentes, ces deux savants étaient donc arrivés aux mêmes conclusions.

PRÉPARATION.

On obtient l'oxychlorure de niobium en même temps que le chlorure quand on fait passer un courant de chlore sec sur un mélange d'acide niobique et de charbon chauffé au rouge. On obtient une plus forte proportion d'oxychlorure lorsque, dans le mélange, l'acide niobique est en plus forte proportion que dans celui que H. Rose a employé pour préparer le chlorure. L'oxychlorure prend surtout naissance au début de la réaction.

On peut séparer le chlorure de l'oxychlorure en s'appuyant sur la plus grande volatilité du chlorure.

H. Sainte-Claire Deville et M. Troost ont démontré par voie synthétique la présence de l'oxygène dans l'oxychlorure de niobium.

De l'acide niobique pesé dans une nacelle de platine a été placé dans un tube de verre entouré de clinquant et traversé par un courant d'acide carbonique sec. Du chlorure de niobium bien pur a été volatilisé et les vapeurs dirigées sur l'acide niobique chauffé au rouge. Celui-ci a presque entièrement disparu et a transformé le chlorure fusible Nb^2Cl^5 en une matière blanche, soyeuse, non fusible et volatile à 400 degrés environ, présentant enfin tous les caractères distinctifs de l'oxychlorure de niobium.

La transformation s'est effectuée d'après la réaction suivante :

$$2\,Nb^2O^5 + 3\,Nb^2Cl^5 = 5\,Nb^2O^2Cl^3.$$

La même expérience tentée en substituant l'acide tantalique à l'acide niobique, et le chlorure de tantale au chlorure niobique, n'a donné aucun résultat analogue. Le chlorure de tantale a conservé toutes ses propriétés.

On conçoit donc que H. Rose, en décomposant par l'eau l'oxychlorure de niobium (ce qu'il appelait un *chlorure hyponiobique*), ait obtenu un acide pur ; tandis que la même réaction effectuée avec le chlorure jaune, mélange de chlorure de niobium et de chlorure de tantale, ne pouvait lui donner qu'un acide impur, mélange des acides niobique et tantalique.

PROPRIÉTÉS.

L'oxychlorure de niobium est une matière blanche, soyeuse, non fusible e volatile vers 400 degrés environ.

La densité de vapeur prise à 440 degrés (vapeur de soufre) est 7,87 ; 7,89 à 860 degrés (vapeur de cadmium) (Deville et Troost, *Comptes rendus*, IX, p. 1221). La densité théorique pour la formule $Nb^2O^2Cl^3$ ($Nb^2=94$) est 7,47.

La vapeur d'oxychlorure de niobium est incolore.

Lorsqu'on porte cette vapeur à une température élevée dans un courant d'acide carbonique, elle se décompose en chlorure de niobium et acide niobique. La même réaction se produit dans un courant d'hydrogène en même temps qu'il se forme des produits de réduction de l'acide niobique (Blomstrand).

Comme le chlorure, l'oxychlorure est décomposé par l'eau :

$$Nb^2O^2Cl^3 + 3\,HO = Nb^2O^5 + 3\,HCl.$$

A l'air humide il répand des fumées d'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique ne dissout pas l'oxychlorure. L'acide sulfurique le dissout lentement en donnant une liqueur trouble ; mais lorsqu'on chauffe, la liqueur s'éclaircit. Lorsqu'on étend d'eau et qu'on fait bouillir, l'acide niobique se précipite.

L'oxychlorure de niobium est soluble dans l'alcool.

COMPOSITION.

La décomposition par l'eau de l'oxychlorure de niobium donne de l'acide niobique et de l'acide chlorhydrique. On déduit le poids du chlore qu'il contient du poids du chlorure d'argent précipité, et le niobium du poids d'acide niobique, en opérant exactement comme nous l'avons indiqué ci-dessus pour l'analyse du chlorure de niobium.

			H. Rose.		Blomstrand.		Deville et Troost.	
Nb^2.......	94	43,47	42,48 —	44,00	43,15 —	43,51	44,19 —	42,03
O^2........	16	7,39	»	»	»	»	»	»
Cl^3.......	106,3	49,14	47,74 —	49,19	47,62 —	48,61	48,60 —	49,10
	216,3	100,00						

COMBINAISONS DU NIOBIUM AVEC LE BROME

On connait un pentabromure Nb^2Br^5 et un oxybromure $Nb^2O^2Br^3$.

Ces combinaisons ont été beaucoup moins étudiées que les combinaisons cor-

respondantes du niobium avec le chlore. Leur étude a été faite par H. Rose (*Pogg. Ann.*, CIV, p. 442).

On les obtient toutes deux lorsque l'on fait passer des vapeurs de brome, entraînées par un courant de gaz carbonique bien sec, sur un mélange d'acide niobique et de charbon chauffé au rouge, dans un tube de verre. On chasse tout d'abord l'air et l'humidité du tube par un courant d'acide carbonique.

Le bromure est un corps solide rouge pourpre.

L'oxybromure se forme en majeure partie lorsque l'on n'emploie pas un grand excès de charbon. Il se rapproche de l'oxychlorure par un certain nombre de propriétés. C'est un corps cristallin, très volumineux, qui se sublime, sans fondre, dans une atmosphère de vapeurs de brome. Il est jaune. Volatilisé dans un courant de gaz acide carbonique, il se change complètement en acide niobique.

L'eau décompose le bromure et l'oxybromure; il se forme de l'acide niobique et de l'acide bromhydrique :

$$Nb^2O^2Br^3 + 3\,HO = Nb^2O^5 + 3\,HBr.$$
$$Nb^2Br^5 + 5\,HO = Nb^2O^5 + 5\,HBr.$$

COMBINAISONS DU NIOBIUM AVEC LE FLUOR

L'acide fluorhydrique dissout aisément l'acide niobique hydraté à la température ordinaire, mais l'acide calciné n'est que difficilement attaquable par ce réactif. Si l'on évapore la dissolution, on n'obtient pas de fluorure cristallisé; mais si l'on chauffe le résidu, il se produit de fortes vapeurs blanches, et il reste, après la calcination, de l'acide niobique.

Si l'on introduit de l'acide niobique calciné avec de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique concentré dans une petite cornue de platine, il se dégage, sans qu'on ait besoin de chauffer, des vapeurs acides, et l'eau que l'on condense dans le récipient renferme de petites quantités d'acide niobique; mais si l'on chauffe, il ne passe plus que de l'acide fluorhydrique à la distillation. Le fluorure qui s'était formé à la température ordinaire, s'est donc décomposé à chaud par l'acide sulfurique.

Mise en présence des fluorures alcalins, la solution fluorhydrique de l'acide niobique donne des fluosels nombreux, dont l'étude avait été ébauchée par H. Rose, mais qui a été faite avec le plus grand soin par M. Marignac.

Oxyfluorure de niobium, $Nb^2O^2Fl^3$. — M. A. Joly a obtenu un oxyfluorure de niobium cristallisé en maintenant en fusion, au rouge vif, dans un courant de gaz chlorhydrique, de l'acide niobique dissous dans un grand excès de fluorure de calcium. Ce sont de petits cristaux groupés en trémies et agissant sur la lumière polarisée, présentant tous les caractères du fluorure de zirconium décrit par H. Sainte-Claire Deville (*Comptes rendus*, LXXXI, p. 1266).

FLUOXYNIOBATES.

La dissolution de l'acide niobique dans l'acide fluorhydrique donne, lorsqu'on la mélange aux dissolutions de divers fluorures métalliques, des combinaisons très variées, qui renferment toutes, à moins qu'elles ne cristallisent en présence d'un excès d'acide fluorhydrique, un oxyfluorure de niobium $Nb^2O^2Fl^3$. Ce sont les *fluoxyniobates* étudiés avec le plus grand soin par M. Marignac (*Ann. de chim. et de phys.*, 4e sér., VIII, p. 5; *Nouvelles Archives des sciences phys. et nat. de Genève*, XXIII, 1865).

FLUOXYNIOBATES DE POTASSE.

Parmi les fluoxyniobates de potasse, un seul est stable et ne change pas de composition par des dissolutions et cristallisations successives : c'est le fluoxyniobate normal $NbO^2Fl^3,2KFl + Aq$. Tous les autres, redissous dans l'eau chaude, donnent une première cristallisation de fluoxyniobate normal, et le parti que M. de Marignac a su tirer de ce sel, pour la séparation du niobium et du tantale et pour fixer les formules des composés chlorés et oxygénés de ces deux métaux, lui donne une importance exceptionnelle.

Les fluorures doubles obtenus par H. Rose n'étaient que des mélanges de ces divers fluosels; il ne sut pas les distinguer d'après leur forme cristalline. Le plus souvent même ils renfermaient des fluotantalates; car, suivant Rose, les dissolutions de ces sels se troublaient par le refroidissement, propriété qui n'appartient pas aux fluoxyniobates purs, mais caractérise les fluotantalates.

a.) *Fluoxyniobate lamellaire* ou *normal*, $Nb^2O^2Fl^3,2KFl + H^2O^2$.

Par cristallisation dans l'eau pure, ce sel se dépose en lamelles tellement minces, que les liqueurs se prennent, par le refroidissement, en une masse d'apparence gélatineuse ; cette masse se contracte quand on la dessèche, et laisse un résidu lamellaire, nacré, ressemblant à du talc.

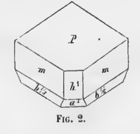


Fig. 2.

En présence d'un petit excès d'acide fluorhydrique, on peut obtenir de petites lamelles rhomboïdales très minces, mais cependant mesurables. Ce sont des

prismes rhomboïdaux obliques isomorphes des fluotitanate et fluoxytungstate de potasse (fig. 12).

	Calculé.	Observé.	Fluotitanate.	Fluoxytungstate.
	—	—	—	—
mm	92° 08′	92°	91° 06′	90° 41′
pm....	99° 52′	100°	96° 12′	96° 16′
$pb^{1/6}$...........	85° 52′	86°	»	»
pa^1.............	»	51° 26	51° 19	51° 20′
$b^{1/6}b^{1/6}$ (1).......	»	90° 10′	»	»
$b^{1/6}a^1$..........	»	126° 34′	»	»

Ce sel perd presque toute son eau à 100 degrés, mais on peut le dessécher à 200 degrés sans inconvénient ; il se redissout dans l'eau sans laisser de résidu. Lorsqu'il a été desséché, il peut être fondu au rouge sans perte sensible, avec dégagement d'une faible odeur acide.

Il se dissout dans 12,5 à 13 fois son poids d'eau à la température de 17 degrés à 21 degrés. Beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante.

		Calculé.	Trouvé.
		—	—
Nb^2.............	94	31,23	31,12
2K..............	78	25,91	25,92
O^2..............	16	5,32	»
5Fl.............	95	31,56	31,72
H^2O^2............	18	5,98	5,87
	301	100,00	

Les nombres portés dans la troisième colonne sont les moyennes d'un grand nombre d'analyses dans lesquelles les proportions des divers constituants ont varié :

Pour l'eau...................	de 5,75 à 5,98
l'acide niobique..........	de 44,15 à 44,60
le sulfate de potasse......	de 57,60 à 58,05
le fluor.	de 30,62 à 31,72

b.) *Fluoxyniobate de potasse cuboïde*, $Nb^2O^2Fl^2Fl^3,3KFl$.

Prend naissance quand on ajoute un excès de fluorure de potassium à la dissolution du sel précédent.

Les cristaux ont l'apparence de cubes, mais l'examen dans la lumière polarisée montre qu'ils n'appartiennent ni au système cubique ni au système quadratique. Les angles varient de 90° à 90° 30.

Redissous dans l'eau chaude, il donne par refroidissement une abondante cristallisation de fluoxyniobate normal.

La formule de ce sel le rapproche du fluozirconate de potasse cubique $Zr^2Fl^4,3KFl$, du fluosilicate d'ammoniaque $SiFl^4,3AzH^4Fl$ (système quadra-

(1) Le symbole $b^1/^3$ porté sur la figure doit être noté $b^1/^6$.

tique) et du fluotitanate d'ammoniaque $Ti^2Fl^4,3AzH^4Fl$ (quadratique ou peut-être cubique).

c.) Fluoxyniobate aciculaire, $Nb^2O^2Fl^3,3KFl,FlH$.

Se forme en présence d'un excès de fluorure de potassium et d'acide fluorhydrique. — Cristaux aciculaires dérivant d'un prisme rhomboïdal oblique. — La mesure des angles rapproche ce fluosel du fluostannate de potasse $Sn^2Fl^4,3KFl,HFl$.

d.) Fluoxyniobate hexagonal, $3Nb^2O^2Fl^3,5KFl + H^2O^2$.

Lorsqu'on dissout l'acide niobique dans l'acide fluorhydrique et qu'on ajoute une quantité insuffisante de fluorure de potassium, on obtient tout d'abord une cristallisation du sel lamellaire, puis l'eau pure concentrée par la chaleur laisse déposer ce sel en prismes hexagonaux de 120 degrés. — Le pointement mal déterminé indique un groupement de plusieurs cristaux. — Les mesures approximatives des angles les rapportent à un prisme rhomboïdal oblique.

e.) Fluoxyniobate oblique non symétrique, $3Nb^2O^2Fl^3,4KFl + 2H^2O^2$.

Se forme dans les eaux mères du sel précédent lorsque la proportion du fluorure niobique en excès est encore plus considérable. — Prismes presque rectangulaires qui dérivent d'un prisme doublement oblique.

FLUOXYNIOBATES D'AMMONIAQUE.

Ces sels sont nombreux et bien cristallisés; ils correspondent en général aux sels de potasse. — Le plus stable est le fluoxyniobate normal ou lamellaire; il peut arriver cependant que les autres se dissolvent et cristallisent sans changement.

a.) Fluoxyniobate lamellaire, $Nb^2O^2Fl^3,2AzH^4Fl$.

S'obtient comme le sel correspondant de potasse, mais il n'a pas la même forme cristalline. Ses cristaux dérivent d'un prisme rhomboïdal droit, isomorphes du fluoxytungstate d'ammoniaque $W^2O^4Fl^2,2AzH^4Fl$.

Par un simple grillage longtemps prolongé, il laisse un résidu d'acide niobique s'élevant à 55,6 pour 100. Il est beaucoup plus soluble que le sel correspondant de potasse.

b.) Fluoxyniobate cubique, $Nb^2O^2Fl^3,3AzH^4Fl$.

Cristaux cubiques, octaédriques ou cubo-octaèdres, qui se déposent des solutions renfermant un excès de fluorure d'ammonium. Isomorphe du fluozirconate d'ammoniaque $Zr^2Fl^4,3AzH^4Fl$ et présentant la même composition que le fluoxyniobate de potasse cuboïde $Nb^2O^2Fl^3,3KFl$, bien que ce dernier ne cristallise pas dans le système cubique.

C'est ce fluosel qui se dépose par refroidissement lorsque l'on dissout à chaud

l'acide niobique hydraté dans un excès d'uue dissolution concentrée de fluorure d'ammonium (A. Joly).

c.) Fluoxyniobate hexagonal, $3Nb^2O^2Fl^3,5AzH^4Fl + H^2O^2$.

Se forme en présence d'un excès de fluorure niobique et ressemble beaucoup au sel correspondant de potasse, mais il cristallise dans le système hexagonal, car il jouit de la double réfraction à un axe.

d) Fluoxyniobate rectangulaire, $Nb^2O^2Fl^3,AzH^4Fl$.

Ce sel s'est formé dans l'eau mère du précédent renfermant un grand excès de fluorure niobique.

FLUOXYNIOBATES DE SOUDE.

Ces sels cristallisent mal ; ils se déposent toujours en croûtes cristallines adhérentes aux parois des capsules. L'analyse de ces dépôts montre que l'on a affaire à des sels différents, mais ils ne peuvent être séparés. M. Marignac admet l'existence de deux fluoxyniobates de soude, au moins :

$$Nb^2O^2Fl^3,2NaFl + 2H^2O^2 \quad \text{et} \quad Nb^2O^2Fl^3,NaFl + H^2O^2.$$

Dissous dans l'acide fluorhydrique, ces sels n'ont fourni que des dépôts en croûtes cristallines d'une pureté incertaine.

FLUOXYNIOBATE DE ZINC ($Nb^2O^2Fl^3,2ZrFl + 6H^2O^2$).

Il n'existe qu'un seul fluoxyniobate de zinc, cristallisant dans le système rhomboédrique. Isomorphe des fluosilicate, fluostannate et fluotitanate de zinc de même formule.

FLUOXYNIOBATE DE CUIVRE ($Nb^2O^2Fl^3,2CuFl + 4H^2O^2$).

M. Marignac n'a pu obtenir qu'un seul fluoxyniobate de cuivre. Il est très soluble et ne cristallise que dans une liqueur presque sirupeuse. — Prismes rhomboïdaux obliques d'un beau bleu, très éclatants, mais s'humectant facilement. Il présente les mêmes angles à quelques minutes près que les fluotitanate et fluoxytungstate de cuivre, qui ont même formule.

FLUONIOBATES.

Les fluoniobates s'obtiennent en dissolvant dans l'acide fluorhydrique les

fluoxyniobates précédents, ou en dissolvant dans un grand excès d'acide fluorhydrique l'acide niobique hydraté et un carbonate métallique. Ils ont été étudiés par M. Marignac (*Ann. de chim. et de phys.*, 4e sér., VIII) et M. Birger-Santesson (*Bull. de la Soc. chim.*, XXIV, p. 53).

FLUONIOBATE DE POTASSE ($Nb^2Fl^5,2KFl$).

S'obtient en dissolvant, avec l'aide de la chaleur, le fluoxyniobate lamellaire dans l'acide fluorhydrique. Il se dépose par refroidissement en petits cristaux

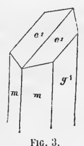


Fig. 3.

aciculaires. Ce sont des prismes rhomboïdaux droits, habituellement tronqués sur les arêtes aigues (fig. 3).

($m : m$ 112° 30′, mg^1 124°, g^1e^1 115° 10′, e^1e^1 120° 30′).

		Calculé.	Trouvé.	
Nb^2	94	30,82	»	»
2K	78	25,57	»	»
7Fl	133	43,61	42,10	44,32
	305	100,00		
NbO^5	134	43,93	43,9	43,7
$2KO,S^2O^6$	174	57,05	56,8	57,6

Ne subit aucune perte de poids à 100 degrés ; à une température beaucoup plus élevée, il exhale l'odeur d'acide fluorhydrique. Mêlé avec un excès d'oxyde de plomb, il peut être mis en fusion à une chaleur rouge sans éprouver aucune perte de poids.

L'eau chaude le décompose ; il se dépose par refroidissement du fluoxyniobate lamellaire, et il reste une eau mère fortement acide.

FLUONIOBATE D'AMMONIAQUE.

La transformation du fluoxyniobate d'ammoniaque en fluoniobate n'est pas

aussi facile que celle du composé potassique. M. Marignac n'a pu obtenir qu'un sel double.

Lorsque l'on dissout, à l'aide de la chaleur, le fluoxyniobate lamellaire dans un excès d'acide fluorhydrique, il se dépose par refroidissement des prismes très fins, groupés en mamelons, qui ont comme composition :

$$Nb^2Fl^5,2\,AzH^4Fl + Nb^2O^2Fl^3,AzH^4Fl.$$

FLUONIOBATE DE ZINC ($3\,Nb^2Fl^5 + 10\,ZnFl + 5\,HFl + 56\,HO$).

Obtenu en dissolvant équivalents égaux de carbonate de zinc et d'acide niobique dans l'acide fluorhydrique concentré. Cristallise par évaporation en prismes allongés à six pans. Dégage à l'air de l'acide fluorhydrique ; décomposé par l'eau bouillante (Birger-Santesson).

	Trouvé.		Calculé.
Nb	16,70	16,64	16,73
Zn	19,21	19,37	19,28
Fl	»	32,54	33,80

FLUONIOBATE DE CADMIUM ($3\,Nb^2Fl^5 + 10\,CdFl + 5\,HFl + 56\,HO$).

Obtenu comme le sel de zinc. Prismes allongés et transparents qui deviennent opaques en perdant de l'acide fluorhydrique. Insoluble dans l'eau (B.-Santesson).

FLUONIOBATE DE MANGANÈSE ($3\,Nb^2Fl^5 + 10\,MnFl + 5\,HFl + 26\,HO$).

Obtenu comme les précédents. Grands prismes allongés à six pans, de couleur rosée. Perd de l'acide fluorhydrique à l'air (B. Santesson).

FLUONIOBATE DE COBALT ($3\,Nb^2Fl^5 + 10\,CoFl + 5\,HFl + 56\,HO$).

Cristaux prismatiques d'un rouge sombre (B. Santesson).

FLUONIOBATES DE NICKEL.

a.) $3\,Nb^2Fl^5 + 10\,NiFl + 5\,HFl + 56\,HO$. — Prismes courts et aplatis d'un vert foncé.

b.) $Nb^2Fl^5 + 3\,NiFl + 2\,HFl + 19\,HO$. — Obtenu en dissolvant dans l'acide fluorhydrique équivalents égaux d'acide niobique et de carbonate de nickel.

Cristallise en aiguilles minces d'une couleur verdâtre. Insoluble dans l'eau, décomposable par l'eau bouillante.

L'eau mère de ce sel laisse déposer le sel précédent (B.-Santesson).

FLUONIOBATE DE FER ($Nb^2Fl^5 + 3FeFl + 19HO$).

Prismes minces d'un jaune verdâtre obtenus en dissolvant l'acide niobique et une quantité équivalente de fer dans l'acide fluorhydrique (Birger-Santesson).

FLUONIOBATE DE CUIVRE ($Nb^2Fl^5 + 4CuFl + HFl + 18HO$).

Cristaux larges et aplatis d'un bleu foncé. L'eau décompose ce fluosel en donnant une poudre blanche (Birger-Santesson).

FLUONIOBATE DE MERCURE ($Nb^2Fl^5, 6HgFl + 16HO$).

Une solution de parties égales d'acide niobique et d'oxyde mercurique dans l'acide fluorhydrique laisse déposer d'abord du fluorure mercurique, puis une masse blanche, et finalement, lorsque la solution est concentrée, des masses sphériques, composées de petits cristaux prismatiques. L'eau décompose le sel et produit à froid un précipité jaune; à chaud, une poudre blanche.

	Trouvé.	Calculé.
Nb.............	8,76	8,97
Hg..............	57,98	57,31

(Birger-Santesson.)

AZOTURES DE NIOBIUM.

H. Rose avait observé que le chlorure de niobium absorbait le gaz ammoniac. En chauffant le composé ainsi obtenu, on sublimait du chlorhydrate d'ammoniaque, et il restait une poudre noire qu'il regarda tout d'abord comme du niobium métallique. Plus tard H. Rose reconnut que cette matière contenait de l'azote. Cet azoture conduit bien l'électricité, s'oxyde avec incandescence quand on le chauffe au contact de l'air. Chauffé avec de la potasse, il dégage abondamment du gaz ammoniac. L'acide nitrique ne l'attaque pas ; seul l'acide nitro-fluorhydrique le dissout.

Cette matière est analogue à l'azoture de tantale Ta^3Az obtenu par M. A. Joly (voy. *Tantale*, page 81).

La composition d'un azoture de même formule Nb^2Az serait :

Nb^2	87,04
Az	12,96
	100,00

La réaction s'effectuerait alors suivant la formule :

$$3Nb^2Cl^5 + 20AzH^3 = 3Nb^2Az + 15(AzH^3,HCl) + 2Az.$$

Cet azoture se forme, mélangé à un carbure de niobium Nb^2C^2, lorsqu'on fond à température élevée un mélange d'acide niobique, de charbon et de carbonate de soude. L'azote qui entre dans la composition de la matière est emprunté à l'air qui pénètre à travers les parois des creusets de charbon de cornue.

L'oxychlorure de niobium (chlorure hyponiobique de Rose) absorbe également le gaz ammoniac et donne une réaction en apparence identique à celle que donne le chlorure (*Pogg. Ann.*, CXI, p. 429). Mais la présence de l'oxygène, que Rose ne soupçonnait pas dans cette substance, doit compliquer la réaction. A moins que, dans la seconde partie de la réaction, alors que, l'oxychlorure ayant absorbé le gaz ammoniac, on élève la température dans une atmosphère d'ammoniaque, il ne se formât de l'eau aux dépens de l'oxygène de la substance et de l'hydrogène du gaz réagissant. Et ce fait n'a pas été constaté par Rose.

L'acide niobique chauffé au rouge blanc dans un courant de gaz ammoniac sec subit une réduction, il se dégage de la vapeur d'eau et l'acide noircit; (H. Rose). L'acide niobique avait perdu 5,2 pour 100 de son poids et l'on avait recueilli 14,31 pour 100 d'eau.

On calcule pour la composition du produit :

Niobium	74,0
Oxygène	16,4
Azote	9,6
	100,0

M. Rammelsberg (*Pogg. Ann.*, CXXXVI, p. 372) fait remarquer que cette composition se rapproche de celle qui correspond à la formule Nb^2O^2Az (azoture de niobyle), et qui exigerait :

Niobium	75,80
Oxygène	12,90
Azote	11,30

Mais l'existence d'un tel composé offre peu de probabilités, et l'hypothèse la plus naturelle est que la réduction était fort incomplète, et que la matière obtenue par Rose renfermait encore de l'acide inaltéré. H. Sainte-Claire Deville, par l'action répétée de l'ammoniaque sur l'acide niobique, obtint une réduction plus avancée.

16gr,30 d'acide ont donné, après une chauffe prolongée au rouge blanc :

14gr,58 ; perte = 8,09 pour 100 ;

après une deuxième chauffe :

13gr,68 ; perte = 16,07 pour 100 ;

après une troisième :

13gr,30 ; perte = 18,40 pour 100.

La transformation complète de Nb^2O^5 en Nb^2Az exigerait une perte de 19,4 pour 100.

M. A. Joly a observé que, sans atteindre le nombre théorique, la perte de poids que l'on observe, lorsque l'on chauffe de l'acide niobique au rouge vif dans un courant de gaz ammoniac, dépasse de beaucoup la valeur que Rose lui assigne.

La poudre noire obtenue présente tous les caractères d'un azoture mélangé d'un excès d'acide ; et, si l'on n'obtient pas une réduction plus complète, il faut l'attribuer à la difficulté d'éloigner toute trace d'humidité pendant cinq ou six chauffes successives, dans un tube de porcelaine ; de plus, au rouge blanc, l'acide s'agglomère, et la réduction ne peut être que superficielle.

AZOTO-CARBURE DE NIOBIUM.

CARBURE DE NIOBIUM.

En 1868, H. Sainte-Claire Deville (*Comptes rendus*, LXVI, p. 180), essayant de réduire l'acide niobique par un mélange de carbonate de soude et de charbon dans un creuset de charbon, à 1200 degrés, constata la production d'une matière cristallisée qui, fondue avec de la potasse, dégageait de l'ammoniaque. Le niobium se comporte donc, vis-à-vis de l'azote, comme le titane, qui, d'après les recherches de Wöhler et Deville, absorbe si facilement l'azote de l'air qui traverse, au rouge, les parois des creusets, ou les traces de ce gaz laissées dans les appareils.

En répétant cette expérience dans des circonstances variées et à des températures différentes, M. A. Joly (*Ann. scientifiques de l'Ecole normale*, 2e sér., VI, p. 142) a constaté que, toutes les fois que l'acide niobique et l'acide tantalique se trouvent portés à une haute température en présence du carbone, ce derniee élément se combine également avec le niobium et le tantale.

Pour obtenir des combinaisons du niobium analogues à celles que H. Deville avait obtenues, on soumet à l'action de la chaleur le mélange suivant :

Acide niobique...........	4	parties.
Charbon de sucre	1	—
Carbonate de soude sec....	1	—

La substitution du carbonate de potasse au carbonate de soude donne de moins bons résultats. La masse fond plus facilement, s'imprègne dans les creusets qui se fendillent ; on perd une quantité notable de matière, et les produits obtenus restent fortement imprégnés de cyanure alcalin. Il est préférable d'employer un niobate acide, $KO,3Nb^2O^5$, obtenu en faisant bouillir une dissolution de fluoxyniobate avec du bicarbonate de potasse, lavant le précipité et calcinant.

La matière est placée dans un creuset de charbon de cornue enveloppé d'un ou de deux creusets de plombagine, suivant la température et la durée de la chauffe. On a opéré à des températures comprises entre la température de fusion de la fonte et la température de fusion du nickel, soutenues pendant six à sept heures dans un grand fourneau à vent, alimenté avec du coke de cornue dont la combustion est activée par un ventilateur à vapeur.

Il est nécessaire le plus souvent de purifier les produits avant de les soumettre à l'analyse. Après pulvérisation, ils sont mis en digestion à la température ordinaire avec de l'acide sulfurique concentré, puis avec de l'acide étendu de son volume d'eau à 50 ou 60 degrés ; on traite par l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne présentent plus de réaction acide. On enlève ainsi de petites quantités d'alcalis. La matière séchée à basse température peut être ensuite traitée par l'acide chlorhydrique gazeux, au rouge sombre, dans un tube de verre : l'eau enlève des traces de chlorures alcalins ; mais cette dernière purification est à peine nécessaire.

Traités par le chlore, les divers produits ainsi purifiés donnent du chlorure de niobium sans traces d'oxychlorure, ce qui montre que l'oxygène a été complètement expulsé. Il se forme en même temps une petite quantité de sesquichlorure de carbone, et le résidu de l'opération est du charbon très divisé.

Le grillage à l'air ou dans l'oxygène se fait avec incandescence et donne un acide niobique volumineux ; l'oxydation est d'autant plus rapide, que la matière est plus riche en azote ; les carbures cristallisés obtenus aux températures élevées ne brûlent que très difficilement dans l'oxygène.

Chauffés avec les oxydes de cuivre ou de plomb, ils les réduisent avec un dégagement de chaleur considérable ; l'oxyde de cuivre très divisé est réduit avec une telle vivacité, que le cuivre est projeté en gouttelettes fondues sur les parois du tube. C'est en mélangeant les matières avec un grand excès d'oxyde qu'on a effectué les dosages d'azote.

La détermination du carbone et du métal (calculé d'après le poids d'acide) se fait par oxydation dans un courant d'oxygène sec et dépouillé d'acide carbonique. La matière est placée dans une nacelle de platine à la partie antérieure d'un tube de verre de Bohême de 50 à 60 centimètres de long ; les gaz traversent ensuite une colonne d'oxyde de cuivre, puis du cuivre porté au rouge. L'acide carbonique, desséché par son passage sur du chlorure de calcium, est recueilli dans des tubes à potasse.

La proportion de carbone va en augmentant à mesure qu le produit a été obtenu à une température plus élevée ; il en est de même pour le métal.

Les résultats fournis par l'analyse peuvent être facilement interprétés en admettant que l'on a affaire à des mélanges d'un azoture Nb^2Az et d'un carbure Nb^2C^2, dont la composition serait représentée par les nombres suivants :

	Nb^2Az.		Nb^2C^2.
Niobium........	87,04	Niobium........	88,78
Azote...........	12,96	Carbone........	11,32
	100,00		100,90

La méthode employée pour la préparation de ces azotocarbures et carbures rend inévitable la présence d'une petite quantité d'alcali, que l'on peut déterminer en fondant avec du bisulfate d'ammoniaque, soit le résultat du grillage soit la matière primitive.

1° *Matière obtenue à la température de fusion de l'acier.* — Masse cristalline de couleur olive.

En tenant compte d'une petite quantité d'alcali resté dans la matière, on trouve pour le rapport des équivalents de carbone et d'azote :

$$\frac{5666}{3564} = 1,59.$$

La composition de ce produit s'écarte peu de

$$Nb^2C^2. \ \tfrac{2}{3}\, Nb^2Az.$$

On a en effet :

	Trouvé.			Calculé.
Nb^2..............	87,98	»	87,82	88,01
C................	6,80	»	»	6,74
Az...............	»	4,99	»	5,25

2° *Produit obtenu à la même température un peu moins longtemps soutenue.*

La matière renferme un peu plus de cyanure alcalin que la précédente (0,97 pour 100). En effectuant les corrections, on a :

Nb^2.........	87,53	
C..........	6,44	
Az.........	»	5,08

Cette matière diffère peu de la précédente. Elle semble pourtant renfermee un peu moins de carbone. Le nombre trouvé pour l'azote est presque identique:

mais le dosage en volume effectué sur un poids de matière peu considérable et une quantité d'azote aussi faible présente peu de certitude.

La formule $Nb^2C^2, \frac{4}{3}Nb^2Az$ exigerait :

Nb^2................	87,94
C....................	6,24
Az..................	5,82
	100,00

3° *Obtenu à la température de fusion du nickel.* — Longues aiguilles très fines douées d'un grand éclat. Couleur violacée. Cette matière a été obtenue au moyen du niobate acide de potasse $KO, 3\,Nb^2O^5$.

Les cristaux ont été pulvérisés et purifiés avec le plus grand soin par l'acide sulfurique, comme il a été dit plus haut.

I. 0,619, par grillage dans un creuset de platine à la flamme du bec Bunsen, ont donné 0,782 d'acide ; soit $Nb^2 = 0{,}5486 = 88{,}62$ pour 100.

II. 0,3395 brûlés dans l'oxygène ont donné 0,42) d'acide ; soit

$$Nb^2 = 0{,}301 = 88{,}65 \text{ pour } 100.$$

On a recueilli en même temps 0,141 d'acide carbonique correspondant à 0,0385 de carbone = 11,34 pour 100.

Ces nombres ne diffèrent pas de ceux qui correspondent au carbure Nb^2C^2. On a en effet :

	Trouvé.		Calculé.
Nb^2..............	88,62	88,65	88,68
C^2..............	»	11,34	11,32
		99,99	100,00

L'action prolongée du cyanhydrate d'ammoniaque, au rouge vif, sur l'acide niobique donne des produits qui, par leur aspect extérieur, rappellent ceux que l'on obtient dans un creuset de charbon à la température de fusion du fer. Mais la transformation de l'acide est loin d'être complète ; par l'attaque au chlore, on obtient en effet un mélange de chlorure et d'oxychlorure, et, outre du charbon très divisé, il reste un résidu d'oxyde noir de niobium. De plus, la décomposition du cyanhydrate, à la température élevée à laquelle la réduction se produit, doit laisser la matière mélangée de charbon en quantité d'autant plus considérable que la température est plus élevée et que l'opération a duré plus longtemps.

Enfin la réduction, par un mélange de carbonate de soude et de charbon, des niobites du Groenland et de Chanteloube permet d'obtenir des carbures ou azotocarbures de niobium très nettement cristallisés. Les cristaux se trouvent disséminés dans une masse demi-fondue, dans une fonte manganésifère renfermant une petite quantité d'étain. Le culot, attaqué à plusieurs reprises par

l'acide chlorhydrique bouillant, permet d'isoler la matière cristalline; les produits varient suivant la niobite employée.

ÉQUIVALENT, POIDS ATOMIQUE.

Comme nous l'avons indiqué dès le début de cette monographie, M. Marignac a pris comme formule de l'acide niobique Nb^2O^5. En se basant sur l'isomorphisme du fluoxyniobate de potasse lamellaire, du fluotitanate Ti^2Fl^4, $2KFl + Aq$. et du fluoxytungstate $W^2O^4Fl^2, 2KFl + Aq$, ce qui établit la substitution isomorphique de $O^2 = 16$ à $Fl = 19$, ce chimiste a représenté la formule du fluosel niobique par la formule $Nb^2O^2Fl^3, 2KFl + Aq$.

Après avoir transformé en fluosels les acides métalliques de diverses provenances et séparé le fluosel tantalique du fluosel niobique, M. Marignac a analysé ce dernier sel, purifié par cr istallisation. Nous avons, en étudiant le fluoxyniobate de potasse indiqué les nombres fournis par l'analyse et qui fixent le poids atomique du niobium $Nb^2 = 94$ ou son équivalent $Nb = 47$.

Ce poids atomique se trouve vérifié par les densités de vapeur du chlorure et de l'oxychlorure de niobium prises par H. Deville et M. Troost.

H. Rose (*Pogg. Ann.*, CIV, p. 434) avait trouvé dans son chlorure de niobium $Nb'Cl^2$ de 63,25 à 58,02 de chlore, et, en le transformant en acide, avait obtenu de 49,00 à 55,69 pour 100 d'acide niobique. Les écarts sont considérables; ils s'expliquent d'ailleurs aisément en remarquant que Rose a analysé certainement des mélanges de chlorures niobique et tantalique, jaunes tous deux et de volatilité très voisine. Les analyses du chlorure hyponiobique blanc sont plus précises (*Pogg. Ann.*, CVIII, p. 275). Dix analyses donnent en moyenne 48,21 pour 100 de chlore et 61,83 pour 100 d'acide niobique. On en déduit $Nb' = 72,1$, ou, en se reportant à la formule adoptée $Nb^2Cl^5, Nb^2 = 95,25$.

M. Blomstrand, de l'analyse du chlorure niobique, déduisit comme équivalent $Nb^2 = 96,67$.



TANTALE

PAR

M. A. JOLY

Ta.

Équivalent............ 91
Poids atomique......... 182

HISTORIQUE.

Il est impossible d'étudier séparément le niobium et le tantale, et nous avons dû, au début de l'article consacré au niobium, insister avec quelques détails sur les phases successives qu'avait parcourues l'histoire chimique de ces deux métaux.

PRÉPARATION

Le produit que Berzelius a décrit comme tantale métallique, et qu'il obtenait en réduisant l'acide tantalique par le charbon à la température élevée d'un feu de forge, n'était qu'un oxyde Ta^2O^4 mélangé d'une certaine quantité de carbure et d'azoture. De plus, l'acide tantalique employé par Berzelius pouvait renfermer de très fortes proportions d'acide niobique, puisque l'illustre chimiste ne distinguait pas ces deux acides.

Berzelius réduisit aussi le fluotantalate de potasse par le potassium, et obtint ainsi un produit qui devait se rapprocher plus que le précédent de l'état métallique. H. Rose (*Pogg. Ann.*, XCIX, p. 69) opérait la réduction du fluotantalate de soude par le sodium (3 parties de fluotantalate pour 1 de sodium). En reprenant par l'eau, il restait une poudre noire, qui devait renfermer encore, malgré les lavages, du tantalate acide de soude.

Cette poudre conduit bien l'électricité. Portée à une température élevée au contact de l'air, elle brûle et se transforme en acide tantalique. Sa densité est 10,08-10,78.

Les acides chlorhydrique, nitrique, l'eau régale, ne l'attaquent pas. L'acide

fluorhydrique dissout cette poudre lentement avec un dégagement d'hydrogène Le mélange des acides nitrique et fluorhydrique l'attaque plus rapidement L'acide sulfurique est sans action, même par une ébullition prolongée. Fondu avec du bisulfate de potasse, le métal se transforme en acide tantalique, qui se dissout ; chauffé dans un courant de chlore, il brûle et donne du chlorure de tantale.

COMBINAISONS MÉTALLIQUES.

Tous les détails que H. Rose et Berzolius ont donnés sur les phénomènes qui accompagnent la réduction des fluotantalates alcalins par le potassium ou le sodium, montrent que cette réaction se passe exactement comme celle du fluoniobate de potasse, étudiée avec tant de soin par M. Marignac (voy. p. 9). Il est probable que le produit ainsi obtenu, qui reste d'ailleurs mélangé d'une certaine proportion d'un composé oxygéné du tantale, renferme aussi de l'hydrogène. M. Marignac n'a pas jugé utile de reprendre ces expériences.

La réduction du fluotantalate de potasse par l'aluminium a été tentée par M. Marignac (*Archives des sc. phys. et naturelles*, XXXI, p. 100) et n'a permis d'obtenir qu'une combinaison de tantale et d'aluminium Ta^2Al^3, combinaison analogue à celle qui a été produite, dans les mêmes circonstances, avec le niobium, par le savant chimiste de Genève.

La réduction du fluotantalate par l'aluminium a lieu exactement comme celle du fluoniobate. Le culot métallique, traité par l'acide chlorhydrique, laisse une poudre cristalline d'un gris de fer. L'éclat est métallique, la densité 7,02; la poussière est presque noire.

L'acide chlorhydrique bouillant l'attaque superficiellement. L'acide azotique, l'eau régale, l'acide sulfurique étendu, sont sans action. L'acide sulfurique concentré l'attaque à l'ébullition ; le bisulfate de potasse fondu l'oxyde, et l'acide fluorhydrique le dissout même à froid.

Chauffé au rouge au contact de l'air, il prend un aspect bronzé et irisé, mais augmente à peine de poids.

L'analyse a donné :

Tantale.............	70,50
Silicium............	1,87
Aluminium..........	27,27
	99,64

Ces nombres s'éloignent peu de ceux qui conduisent à la formule Ta^2Al^3. On a en effet :

Ta^2...............	91	68,89
Al^3...............	41,1	31,11
	132,1	100,00

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU TANTALE

On connaît deux composés oxygénés du tantale, l'acide tantalique, Ta^2O^5, et le bioxyde de tantale, Ta^2O^4.

BIOXYDE DE TANTALE (Ta^2O^4)

En chauffant l'acide tantalique à une température élevée dans un creuset brasqué, Berzelius (*Pogg. Ann.*, IV, p. 20) a obtenu une masse noire, sauf dans les points où elle avait le contact du charbon. Si on laisse de côté ces parties extérieures qui étaient d'une couleur jaune de bronze, et qui probablement sont du carbure de tantale, la partie interne peut être envisagée comme un oxyde inférieur du tantale, un bioxyde.

Par grillage, ce produit se transformait en effet en acide tantalique en gagnant 3,50 à 4,20 pour 100 d'oxygène. Pour la transformation de Ta^2O^4 en Ta^2O^5 le calcul donne une augmentation de poids de 3,74 pour 100.

Le bioxyde de tantale est décrit par Berzelius comme une poudre d'un gris foncé, qui par le frottement ne prend pas l'éclat métallique. Ni l'acide chlorhydrique, ni l'acide nitrique, ni l'eau régale, ni le mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique, ne l'attaquent. Fondu avec du nitre ou de la potasse, il s'oxyde et donne du tantalate de potasse.

L'acide tantalique n'est pas réduit par l'hydrogène comme l'acide niobique.

ACIDE TANTALIQUE (Ta^2O^5).

Équivalent en poids.....	222
Poids atomique.........	444

PRÉPARATION.

On obtient l'acide tantalique mélangé à l'acide niobique et à de petites quantités des acides titanique, tungstique et stannique, lorsqu'on attaque par le bisulfate de potasse les minéraux niobifères et tantalifères. Nous indiquerons ultérieurement en détail le mode d'attaque des minerais et la purification de l'acide tantalique.

Si l'on avait à sa disposition un tantalate pur, on en retirerait l'acide tantalique par un traitement à l'acide sulfurique, au bisulfate d'ammoniaque ou au bisulfate de potasse. Dans une dissolution d'un tantalate alcalin, l'acide sulfurique précipite un acide tantalique qui, malgré les lavages, restera combiné avec de l'acide sulfurique, mais dont on pourra le débarrasser par calcination. On peut également précipiter l'acide par l'acide chlorhydrique.

Un tantalate alcalin calciné ou un tantalate métallique, obtenu par voie sèche, devra être fondu avec du bisulfate de potasse. En reprenant par l'eau en excès et faisant bouillir, l'acide tantalique se précipite.

Si la combinaison tantalique est du fluotantalate de potasse, on décomposera ce sel par l'acide sulfurique, et l'on sera ramené au cas précédent.

On obtient encore l'acide tantalique en décomposant par l'eau le chlorure de tantale (*Chlorure de tantale*, p. 71).

La calcination du fluotantalate d'ammoniaque donne un acide tantalique très pur et très dense.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Hydrates. — L'acide tantalique qui provient de la décomposition par l'eau du chlorure de tantale est amorphe.

L'acide est hydraté, et lorsqu'on le calcine il se transforme en acide anhydre avec incandescence.

Lorsqu'on abandonne à l'air humide le chlorure de tantale, il se transforme peu à peu en un hydrate cristallin, qui perd son eau par la calcination sans présenter de phénomènes d'incandescence.

L'acide tantalique hydraté, séché à 100 degrés, perd par la calcination de 6,0 à 7,88 pour 100 d'eau. Les deux formules, $2Ta^2O^5,3HO$ et $Ta^2O^5,2HO$, correspondraient respectivement aux pertes de poids 5,73 pour 100 et 7,5 pour 100.

Lorsqu'on reprend par l'eau le bisulfate de potasse qui a dissous de l'acide tantalique, on obtient un sulfate d'acide tantalique qui, lavé avec de l'eau et mis en digestion avec de l'ammoniaque, se transforme en un hydrate. Le précipité, séché à 100 degrés, perd par calcination 6,6 pour 100 d'eau, ce qui correspond à la formule

$$3Ta^2O^5,5HO.$$

Lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau le produit de la fusion de l'acide tantalique avec du bisulfate de potasse, le précipité obtenu renferme de l'acide sulfurique. Ce précipité, desséché à 100 degrés, renfermerait 85,25 pour 100 d'acide tantalique anhydre et 5,23 p. 100 d'acide sulfurique. La formule $3Ta^2O^5,SO^3,9HO$ exigerait 84,63 d'acide tantalique et 5,08 d'acide sulfurique (Hermann).

Acide anhydre. — Lorsqu'on calcine, soit le sulfate d'acide tantalique, soit les hydrates précédents, on obtient l'acide tantalique anhydre.

L'acide pur doit rester blanc, lorsqu'on le porte au rouge vif; s'il jaunit, c'est qu'il renferme un peu d'acide niobique. D'après H. Rose, l'acide jaunit lorsqu'on le chauffe, mais nous savons aujourd'hui que l'acide étudié par H. Rose renfermait constamment de l'acide niobique.

La densité de l'acide tantalique anhydre présente d'assez fortes variations, suivant le mode de préparation et la température à laquelle il a été obtenu.

L'acide provenant de la décomposition par l'eau du chlorure de tantale est vitreux et amorphe. Sa densité est 7,028. Si la décomposition par l'eau s'est produite progressivement, par l'humidité atmosphérique par exemple, l'acide est cristallin et sa densité est 7,284. En somme, la densité de l'acide provenant de la décomposition par l'eau du chlorure, après calcination, varie à partir de 7,529 (H. Rose).

La densité de l'acide tantalique obtenu par la décomposition du chlorure par l'eau ammoniacale et calciné au rouge sombre est 7,53 (H. Deville et Troost).

Lorsque l'acide provient de la décomposition par l'eau du bisulfate de potasse qui a dissous l'acide tantalique, et qu'il a été calciné, sa densité est 7,055-7,065. Cette densité s'élève à 7,986 lorsque l'acide a été porté au rouge blanc pendant trois quarts d'heure. D'après H. Rose, l'acide amorphe devient cristallin lorsqu'on le maintient longtemps à une température élevée. La densité peut s'élever ainsi jusqu'à 8,26. Mais si on le maintient exposé pendant longtemps à la température élevée d'un four à porcelaine, il perd sa structure cristalline, et sa densité diminue jusqu'à 7,6.

M. Marignac a trouvé 7,60 et 7,64 pour densité de l'acide provenant de la fusion avec du bisulfate de potasse. La densité d'un acide extrait du fluotantalate d'ammoniaque calciné avec de l'acide sulfurique s'est élevée à 8,01.

D'après H. Rose l'acide tantalique deviendrait cristallin lorsqu'on le porte à une température élevée. Ebelmen a fait cristalliser l'acide tantalique en le chauffant dans un moufle à porcelaine avec 6 fois son poids de sel de phosphore. Il a obtenu ainsi de petits prismes allongés vert clair, inattaquables par les alcalis et les acides (*Ann. de chim. et de phys.*, 3ᵉ sér., XXXIII, p. 34).

Nordenskjöld et Chydenius (*Pogg. Ann.*, CX, p. 642) ont employé la même méthode pour faire cristalliser l'acide tantalique. Le produit de la fusion, repris par l'eau, a laissé quelques prismes à côté d'une matière amorphe.

Ce sont des prismes rhombiques transparents, jaunâtres. L'angle des prismes est de 100° 42′ ; on a mesuré en outre :

a^1a^1..............	90° 20′
e^1e^1..............	146° 14′

On peut déduire de ces mesures qu'il n'y a pas isomorphisme entre l'acide tantalique et l'acide titanique (brookite).

La faible quantité de matière obtenue n'a pas permis qu'on en déterminât la densité ; mais l'essai au chalumeau a démontré suffisamment qu'on avait affaire à de l'acide tantalique pur.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

L'acide tantalique n'est pas réduit par l'hydrogène au rouge vif.

Calciné dans un creuset de charbon à un violent feu de forge, il se transforme en bioxyde Ta^2O^4, en même temps que la matière qui est au contact du

charbon se change en un carbure jaune. Il est possible que le produit ainsi obtenu renferme aussi de petites quantités d'azote.

L'acide tantalique lorsqu'il a été calciné, n'est dissous par aucun acide. On ne peut l'amener en dissolution qu'en le fondant avec du bisulfate de potasse.

Aucun métalloïde isolé ne l'attaque, sauf le charbon. Ainsi le chlore et le brome sont sans action. Mais ces métalloïdes agissent à température élevée sur un mélange calciné d'acide et de charbon donnant un chlorure et un bromure :

$$Ta^2O^5 + 5C + 5Cl = Ta^2Cl^5 + 5CO.$$

Le soufre et l'hydrogène sulfuré sont sans action. Le sulfure de carbone en vapeur passant sur l'oxyde chauffé au rouge vif, le change en un sulfure Ta^2S^4 correspondant à TaO^4.

COMPOSITION.

La formule Ta^2O^5, adoptée pour l'acide tantalique, correspond, pour l'équivalent $Ta^2 = 182$, à la composition centésimale suivante :

Ta^2	182	81,98
O^5	40	18,02
	222	100,00

TANTALATES.

Les tantalates alcalins s'obtiennent en fondant l'acide avec un excès d'alcali ou d'un carbonate alcalin. Ils appartiennent à deux types.

$$4MO,3Ta^2O^5 + Aq$$
$$MO,Ta^2O^5.$$

Les sels du premier type sont seuls solubles et cristallisables. Par double décomposition entre les dissolutions de ces sels et les solutions métalliques, H. Rose (*Pogg. Ann.*, C, p. 551 ; CI, p. 11 ; CII, p. 55) a obtenu des tantalates métalliques sous forme de précipités gélatineux, qui se rapportent presque tous au premier type.

Par voie sèche, et par des méthodes analogues à celles qui avaient permis d'obtenir des niobates cristallisés, M. A. Joly (*Ann. scient. de l'École normale supérieure*, VI, p. 125) a préparé quelques tantalates cristallisés. Ces sels s'obtiennent plus difficilement en cristaux mesurables que les niobates correspondants ; ils appartiennent aux types :

$$MO,Ta^2O^5$$
$$2MO,Ta^2O^5$$
$$4MO,Ta^2O^5.$$

Les tantalates alcalins ou métalliques qui n'ont pas été portés à une température élevée sont solubles dans l'acide sulfurique bouillant. Lorsque ensuite on ajoute un excès d'eau et qu'on fait bouillir, l'acide tantalique se précipite. Il n'en est plus de même lorsque ces sels ont été calcinés. Dans ce cas, l'attaque ne peut plus en être obtenue qu'en les chauffant avec du bisulfate de potasse, ou quelquefois cependant, du bisulfate d'ammoniaque. C'est ainsi qu'on a procédé à l'analyse des sels que nous allons passer en revue. Quant au détail de cette opération, nous l'indiquerons en étudiant l'attaque des minéraux niobifères et tantalifères.

L'acide sulfurique produit un précipité dans les dissolutions des tantalates alcalins, même lorsqu'elles sont étendues.

Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique en excès à une dissolution étendue d'un tantalate alcalin, on n'obtient qu'une liqueur légèrement opaline. Si l'on ajoute ensuite de l'acide sulfurique et qu'on fasse bouillir, l'acide tantalique se précipite, incomplètement cependant. Si la dissolution du sel alcalin est concentrée, l'acide se précipite à peu près complètement.

L'acide nitrique donne un précipité d'acide hydraté dans les solutions concentrées des sels alcalins; la dissolution devient seulement opaline lorsqu'elles sont étendues.

L'acide phosphorique donne dans les dissolutions, même très étendues, un précipité gélatineux très volumineux. L'acide arsénique se comporte tout différemment; même à l'ébullition, il ne produit jamais qu'un trouble, que les solutions soient étendues ou concentrées.

Ni l'acide arsénieux, ni l'acide cyanhydrique, ne donnent de précipité dans les dissolutions des tantalates alcalins. Cependant, au contact de l'acide cyanhydrique, les dissolutions concentrées de ces sels deviennent légèrement opalines.

Dans les dissolutions des tantalates alcalins neutres, l'infusion de noix de galle ne donne pas de précipité; mais, en présence d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, il se forme un précipité jaune clair, caractéristique de l'acide tantalique. L'acide précipité à l'état gélatineux par les acides sulfurique ou chlorhydrique prend également cette même coloration au contact de la dissolution de noix de galle.

En présence de l'acide chlorhydrique et du zinc, les dissolutions des tantalates alcalins ne donnent pas de coloration bleue, comme il s'en produit avec les niobates alcalins.

L'acide acétique précipite l'acide tantalique des dissolutions des tantalates alcalins; l'acide oxalique n'y produit pas immédiatement de précipité, mais il s'en produit un au bout de quelque temps. Ni l'acide tartrique, ni l'acide citrique, ne précipitent les solutions des tantalates alcalins; il ne se produit pas de précipité lorsqu'on sursature par l'ammoniaque ces dissolutions rendues ainsi acides.

Ni l'hydrogène sulfuré, ni le sulfhydrate d'ammoniaque, ne troublent les dissolutions des tantalates alcalins.

Action de l'acide tantalique sur le carbonate de soude. — L'acide tantalique

chauffé avec du carbonate de soude fondu est attaqué beaucoup plus lentement que l'acide niobique.

Trois expériences faites à des températures différentes ont donné des résultats concordants (A. Joly).

Les poids de carbonate et d'acide étaient entre eux dans le rapport de 5 à 1.

a. Bec Bunsen. — Pression du gaz : 32 millimètres d'eau.

Acide	1,0775
Carbonate	6,3055

La perte limite, corrigée de la perte que le carbonate alcalin éprouverait si on le chauffait seul dans les mêmes conditions, et observée après deux heures vingt minutes de chauffe, est de 28,67.

b. Fusion au bec Bunsen. — Pression : 42 millimètres.

Carbonate	3,1835
Acide	0,5575

Au bout de deux heures, la perte limite est de 28,87.

L'expérience, continuée au chalumeau, accuse une perte en acide carbonique qui ne diffère pas de celle qui aurait été constatée avec le carbonate seul.

c. Fusion au chalumeau.

Carbonate	2,700
Acide	0,450

La perte limite est atteinte au bout d'une heure dix minutes. Elle est de 38,66 pour 100 d'acide, et, après correction, de 30,00.

La formation du tantalate $3NaO,Ta^2O^5$ correspondrait à une perte de 29,72.

Tous ces nombres peuvent être considérés comme identiques.

H. Rose (*Pogg. Ann.*, CI, p. 40) avait constaté des pertes très différentes :

16,8	24,8	33,6	40,3
»	24,9	35,1	»
»	25,0	»	»
»	26	»	»

Ces nombres, obtenus à des températures élevées, difficiles à préciser, et qui n'ont subi aucune correction, ne représentent en aucune façon l'action du carbonate de soude sur l'acide tantalique. Il résulte au contraire, des expériences ci-dessus, que, pour l'acide tantalique comme pour l'acide niobique, le seul composé dont on puisse admettre la formation est un sel tribasique (A. Joly).

TANTALATES DE POTASSE.

H. Rose (*Pogg. Ann.*, C, p. 551) a obtenu et décrit un grand nombre de tantalates de potasse ; mais plusieurs d'entre eux paraissent mal définis. Matières insolubles, pour la plupart, ce sont très probablement des produits de décomposition dans lesquels les rapports de l'oxygène de la base à celui de l'acide seraient 1 : 8 ; 1 : 9 ; 1 : 10 ; 1 : 12.

M. Marignac (*Ann. de chim. et de phys.*, 4e sér., IX, p. 249) a repris l'étude des tantalates alcalins et obtenu des produits bien définis. L'isomorphisme de l'un de ces sels et d'un niobate potassique précédemment décrit ne laisse aucun doute sur l'analogie de composition des acides niobique et tantalique.

a). *Tantalate acide*, $3Ta^2O^5, 4KO + 16HO$. — Lorsqu'on fond l'acide tantalique avec deux ou trois fois son poids de potasse caustique, au creuset d'argent, la masse refroidie se dissout complètement dans l'eau, excepté pourtant dans le cas où la potasse renfermerait de la soude. On laisse la dissolution s'éclaircir complètement par le repos, et, après décantation, on concentre par évaporation dans le vide : le sel cristallise.

On obtient le même sel en fondant l'acide avec 4 à 5 parties de carbonate de potasse. On fait digérer la masse fondue avec une petite quantité d'eau, qui dissout l'excès de carbonate alcalin ; on jette sur un filtre, et l'on place le tout

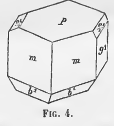


Fig. 4.

sous une cloche, sur une assiette contenant de l'eau. On élimine ainsi le carbonate de potasse qui tombe en déliquescence, tout en évitant l'absorption de l'acide carbonique de l'atmosphère. On dissout alors le résidu dans l'eau et l'on fait cristalliser par concentration dans le vide.

Les cristaux sont des prismes rhomboïdaux obliques (fig. 4).

	Observé.	Calculé.
mm	109° 0′	»
mg^1	125° 30′	125° 30′
mp	94° 20′	»
pb^1	45° 15′	»
$pe^{1/2}$	132° 30′	132° 25′

Ce sel est isomorphe du niobate de potasse de même composition.

La composition de ce sel correspond à la formule

$$3\,Ta^2O^5,4KO + 16HO.$$

	Calculé.		Trouvé.	
$3\,Ta^2O^5$..........	666	66,73	65,60	65,73
4KO.............	188	18,84	19,53	18,85
16HO.............	144	14,43	»	»
	998	100,00		

Ce sel se décompose, lorsqu'on le chauffe à 100 degrés, en un sel acide et en potasse caustique qui absorbe l'acide carbonique; on ne peut donc déterminer l'eau par calcination.

Les cristaux sont limpides et éclatants et se conservent assez bien à l'air. Lorsqu'on les redissout dans l'eau pure, à l'aide d'une douce chaleur, ils ne subissent pas d'altération et cristallisent de nouveau par évaporation dans le vide. Cependant les cristaux sont moins beaux que ceux qu'on obtient en premier lieu. Mais lorsqu'on fait bouillir la dissolution, ou qu'on l'évapore à l'air libre, la liqueur se trouble et donne un tantalate acide insoluble. H. Rose avait obtenu un tantalate de potasse de même composition en lavant avec de l'alcool le produit de la fusion de l'acide avec la potasse caustique, mais il ne l'a pas obtenu cristallisé. Les analyses du produit obtenu par Rose s'accordent assez bien, en effet, avec la formule donnée ci-dessus, tout en accusant un excès de potasse :

Acide tantalique.............	66,34 —	65,36
Potasse.....................	20,97 —	20,07

b.) *Tantalate neutre*, Ta^2O^5,KO. — Lorsqu'on calcine le sel précédent, et qu'on reprend par l'eau pour dissoudre l'alcali mis en liberté, il reste un résidu insoluble. Si, par un essai alcalimétrique, on détermine la quantité de base éliminée, on trouve qu'on a enlevé le quart de la base contenue dans le sel primitif. — Le tantalate insoluble a donc comme composition KO,Ta^2O^5 (Marignac).

H. Rose avait obtenu ce même composé en calcinant le sel $3\,Ta^2O^5,4KO + Aq$ avec du carbonate d'ammoniaque, et enlevant par lavage le carbonate de potasse. Ce sel, que Rose considérait comme un mélange, est donc bien un produit défini.

c.) *Tantalate basique*, $Ta^2O^5 5KO + Aq$. — Rose n'a pas obtenu à l'état isolé de sel dans lequel la base et l'acide renferment des quantités égales d'oxygène, mais il admet l'existence de ce sel, combiné avec 5 équivalents de carbonate de potasse, dans un produit mal cristallisé obtenu en concentrant une dissolution renfermant du tantalate et du carbonate de potasse.

M. Marignac n'a jamais obtenu ce sel, soit seul, soit combiné au carbonate de potasse. Il a fait souvent cristalliser des dissolutions renfermant du carbo-

nate de potasse et du tantalate, et il a toujours pu nettement distinguer les cristaux de ces deux sels.

d.) $4 Ta^2O^5, 3 KO$. — H. Sainte-Claire Deville et M. Damour ont obtenu ce sel en maintenant au rouge, pendant plusieurs heures, de l'acide tantalique avec un excès de sulfate de potasse. Après lavage, il reste un sel cristallisé en paillettes nacrées, correspondant par sa composition au niobate de même formule, obtenu dans les mêmes circonstances.

TANTALATES DE SOUDE.

Parmi les nombreux produits obtenus par H. Rose (*Pogg. Ann.*, CI, p. 11) et décrits comme des tantalates de soude, il en est deux qui se rapportent aux deux types principaux des sels de potasse, et qui seuls peuvent être admis comme des composés bien définis. Les autres sont des sels acides, des mélanges dont la composition dépend du mode de traitement employé pour les obtenir, ou dont la composition change par les lavages.

Tantalate neutre, $3 Ta^2O^5, 4 NaO + 25 HO$. — Pour obtenir ce sel, M. Marignac a fondu de l'acide tantalique avec de la soude caustique ; le produit a été traité par l'eau, et il est resté un sel insoluble dans un excès de soude, qui a été jeté sur un filtre et lavé jusqu'à ce que l'eau du lavage se troublât en tombant dans la solution fortement alcaline qui avait filtré tout d'abord. Le résidu était dissous alors dans l'eau bouillante, et la solution, par refroidissement, l'abandonnait à l'état cristallisé. Les cristaux sont accompagnés d'un léger dépôt de tantalate acide, que l'on sépare aisément par lévigation.

Ces cristaux sont des lames hexagonales biseautées, offrant un axe unique de double réfraction. Les cristaux, desséchés à l'air libre, présentent la composition suivante :

	Calculé.	Trouvé.	
$3 Ta^2O^5$	666	65,61	65,35
$4 NaO$	124	12,22	12,31
$25 HO$	225	22,17	»
	1015	100,00	

Les analyses de H. Rose conduisent très exactement à la même formule ; mais le sel desséché dans le vide ne renfermait que 24 équivalents d'eau.

	Calculé.	Trouvé.		
$3 Ta^2O^5$	65,16	65,44	64,72	65,32
$4 NaO$	12,71	13,26	12,43	12,65
$24 HO$	22,13	»	»	»
	100,00			

Le calcul de cette formule est fait avec l'équivalent de l'acide tantalique déduit des expériences de Rose ($Ta^2O^5 = 212$).

H. Rose obtenait ce sel en précipitant la solution de ce qu'il appelait le tantalate neutre par la soude caustique, et il l'envisageait comme du tantalate neutre mélangé de soude caustique, bien qu'il eût pris toutes les précautions pour éliminer la soude et qu'il fût impossible d'admettre que cette soude fût à l'état de carbonate, puisque le sel ne faisait pas effervescence avec les acides. Toutes les analyses faites des produits provenant de préparations différentes lui donnaient comme rapport de l'oxygène de la base à l'oxygène de l'acide 4 : 15.

H. Rose obtenait le sel qu'il appelait le sel neutre, en fondant l'acide tantalique avec de la soude, reprenant par l'eau de façon à dissoudre l'excès de soude, dissolvant le résidu dans l'eau bouillante et soumettant la liqueur à une ébullition prolongée. Le sel se déposait en petites tables hexagonales. L'analyse du produit montrait que l'oxygène de l'acide était à l'oxygène de la base dans le rapport de 4 à 1. Or, lorsqu'on soumet à une ébullition prolongée le tantalate de soude cristallisé dans une eau non alcaline, le sel se décompose partiellement, laissant déposer un sel acide. C'est la présence de ce sel acide qui, dans les produits obtenus par H. Rose, abaissait la teneur en alcali.

Tantalate acide, Ta^2O^5,NaO. — Ce sel se forme, d'après H. Rose, toutes les fois que l'on calcine le sel précédent, et, lorsqu'on traite ensuite par l'eau pour enlever l'hydrate ou le carbonate de soude devenus libres, il reste comme résidu insoluble. C'est ce même produit que l'on obtient lorsque, après avoir fondu l'acide tantalique avec du carbonate de soude, on enlève par des lavages l'excès de carbonade de soude et le tantalate soluble qui a pris naissance.

Ce sel contient 12,25 pour 100 de soude et 87,65 d'acide tantalique.

TANTALATE D'AMMONIAQUE.

En additionnant de sel ammoniac une dissolution de tantalate de soude et ajoutant un excès, soit d'alcali, soit de carbonate, H. Rose (*Pogg. Ann.*, CII, p. 57) a obtenu un précipité blanc, caséeux, dont la composition serait $AzH^4O,3Ta^2O^5,5HO$.

L'analyse a donné :

		Calculé.	Trouvé.
AzH^4O..........	26	3,53	3,11
$3Ta^2O^5$.........	666	90,37	90,61
5HO...........	45	6,10	6,16
	737	100,00	99,88

En substituant le tantalate de potasse au sel de soude, et répétant le même traitement, H. Rose a obtenu un précipité de même aspect, mais renfermant encore de la potasse. Le sel, lavé à l'eau froide, contenait en effet :

Ammoniaque	2,01
Potasse	1,41
Acide tantalique	90,85
Eau	5,28
	99,55

Après lavage à l'eau bouillante, il reste un résidu très acide, renfermant 89,82 pour 100 d'acide tantalique et 2,03 pour 100 de potasse.

TANTALATES DE CHAUX.

Tantalate bibasique, $2CaO,Ta^2O^5$. — L'acide tantalique, chauffé pendant quelques heures au rouge vif, en présence du chlorure de calcium, ne paraît que très incomplètement attaqué. A la partie supérieure de la masse et contre les parois du creuset, on trouve de beaux cristaux transparents légèrement colorés en jaune; au fond du creuset, une matière cristalline qu'on prendrait au premier abord pour de l'acide non attaqué, et qui est un tantalate monobasique.

Cette dernière matière, maintenue pendant sept à huit heures en présence du chlorure de calcium, à une température voisine de la température de volatilisation de ce dernier, se transforme partiellement en tantalate bibasique.

		Calculé.	Trouvé.
2 CaO	56	20,14	21,05
Ta^2O^5	222	79,86	79,82
	278	100,00	100,87

Les prismes transparents et légèrement jaunes sont terminés par des faces planes. Ce sont des prismes rhomboïdaux droits de 128° 40′ modifiés par les faces h' et g^1, toujours très peu développées. Ils peuvent être considérés comme ayant avec la niobite une zone commune, la zone $h^1 a^1 p$. L'angle $h^1 a^{\frac{1}{2}}$ est de 154° 20′ ; l'angle calculé avec les formes primitives de la niobite serait de 155° 35′. Ce même angle (154° 7′) a déjà été trouvé plus haut pour le niobate bibasique de magnésie.

Tantalate monobasique, CaO,Ta^2O^5. — La matière cristalline restée au fond du creuset dans la préparation du tantalate bibasique de chaux présente la composition d'un tantalate monobasique.

On a en effet :

		Trouvé.	Calculé.
Ta^2O^5	222	88,60	88,80
CaO	28	11,25	11,20
	250	99,85	100,00

La matière examinée au microscope paraît parfaitement homogène (A. Joly).

TANTALATE DE BARYTE.

En mélangeant une dissolution de tantalate de soude avec une dissolution de chlorure de baryum, H. Rose (*Pogg. Ann.*, CII, p. 59) a obtenu un précipité blanc volumineux. Après lavage à l'eau et dessiccation à 100 degrés, le précipité perd toute son eau à la température rouge.

L'analyse de ce sel est difficile à faire, car on ne peut songer à l'attaquer par l'acide sulfurique. Lorsqu'on le fond avec de l'hydrate de potasse et qu'on reprend par l'eau, on retrouve dans la dissolution une partie de l'acide tantalique. On décompose par l'acide nitrique le résidu insoluble, et l'on parvient ainsi à séparer les dernières traces d'acide tantalique.

La composition du sel desséché à 100 degrés correspond à la formule

$$3\,Ta^2O^5,4\,BaO + 6\,HO.$$

TANTALATES DE MAGNÉSIE.

Tantalate tétrabasique, $4\,MgO,Ta^2O^5$. — La réaction du chlorure de magnésium fondu sur l'acide tantalique est beaucoup plus lente et exige une température plus élevée que pour l'acide niobique. Il est nécessaire, si l'on veut obtenir des produits nettement cristallisés, de maintenir le mélange d'acide et de chlorure fondu au rouge blanc pendant quatre ou cinq heures. Il est impossible d'éviter dès lors la production de magnésie cristallisée qui reste mélangée aux cristaux d'ailleurs très petits; ces derniers correspondent probablement eux-mêmes, comme cela se passe par l'acide niobique, à des sels différents.

Il se produit toujours en grande quantité des plaques hexagonales; mais, ou les cristaux sont trop petits pour être séparés à la pince, ou les lamelles plus larges, examinées au microscope, présentent des inclusions d'octaèdres réguliers de périclase.

L'analyse montre en effet que les cristaux renferment une proportion de magnésie supérieure à celle qu'exigerait la formule $4\,MgO,Ta^2O^5$. On aurait d'après cette formule :

Ta^2O^5..........	222	73,50
$4\,MgO$..............	80	26,50
	302	100,00

L'analyse de deux échantillons a donné :

	I.	II.
Acide tantalique...........	70,16	69,23
Magnésie.................	»	31,02
		100,25

C'est aussi la nécessité d'opérer à une température élevée qui a empêché Hiortdahl (*Comptes rendus*, LXI, p. 213) d'obtenir un zirconate de magnésie exempt de périclase (A. Joly).

Tantalate de magnésie hydraté, $3Ta^2O^5, 4MgO + 9HO$. — Par double décomposition entre un tantalate alcalin soluble et un sel de magnésium, H. Rose a obtenu un précipité gélatineux devenant peu à peu cristallin, et qui, desséché à 100 degrés, correspondait à la formule

$$3Ta^2O^5, 4MgO + 9HO.$$

TANTALATES DE MERCURE ET D'ARGENT

H. Rose a obtenu des précipités amorphes par double décomposition entre une dissolution de tantalate de soude et des sels dissous d'argent ou d'oxydule de mercure.

La tantalate mercureux est un précipité jaune verdâtre, devenant brun par la dessiccation :

$$3Ta^2O^5, 4Hg^2O + 3HO.$$

Le sel argentique est blanc ; il noircit lorsqu'on le dessèche à 100 degrés :

$$3Ta^2O^5, 4AgO + 3HO.$$

Le tantalate d'argent est complètement soluble dans l'ammoniaque. Les premières gouttes de la liqueur ammoniacale noircissent le précipité, et ce n'est qu'en employant un excès de réactif qu'on obtient une dissolution complète. L'acide nitrique le décompose, dissout l'argent et laisse un précipité floconneux d'acide tantalique.

SULFURE DE TANTALE (Ta^2S^4).

On ne peut obtenir par voie humide la transformation de l'acide tantanque en sulfure ; cet acide se comporte comme l'acide niobique et se distingue par là nettement des acides tungstique et stannique. On ne réussit pas mieux, par voie sèche, en chauffant un mélange d'acide tantalique, de carbonate de soude et de soufre.

La vapeur de soufre et l'hydrogène sulfuré sont sans action sur l'acide tantalique porté au rouge.

Cependant on connaît un sulfure de tantale qui a été obtenu par Berzelius (*Pogg. Ann.*, IV, p. 15), par H. Rose (*Pogg. Ann* , XCIX, p. 575) et par Hermann (*Journ. für prakt. Chemie*, LXX, p. 195), et pour la composition duquel ces trois expérimentateurs ont obtenu des résultats concordants.

On obtient ce sulfure de tantale en faisant passer des vapeurs de sulfure de carbone sur de l'acide tantalique chauffé au rouge blanc.

Il est gris noir, et si on le broie dans un mortier, il prend l'éclat métallique et une couleur jaune de laiton.

Par grillage, il se transforme en acide tantalique ; 100 parties donnent :

89,60-89,74	d'acide tantalique	(Berzelius).
89,51	—	(H. Rose).
90,00	—	(Hermann).

Si l'on adopte pour ce sulfure la formule Ta^2S^4, 100 parties de ce sulfure se transformeraient en 90,24 d'acide tantalique.

On obtient également ce sulfure de tantale en faisant agir le gaz sulfhydrique sur le chlorure de tantale. A froid, la réaction est peu sensible, mais elle est très énergique lorsqu'on réduit en vapeur le chlorure de tantale et que l'on fait réagir les deux gaz au rouge. Les produits ainsi obtenus paraissent cependant moins homogènes que ceux que l'on obtient par la méthode précédente (H. Rose).

Le chlore gazeux attaque le sulfure de tantale et forme du chlorure de tantale et du chlorure de soufre. Mais le sulfure obtenu au rouge blanc, par la vapeur de sulfure de carbone et l'acide tantalique, n'est attaqué par le chlore que si on le chauffe dans une atmosphère de ce gaz ; le second est attaqué même à la température ordinaire.

L'acide chlorhydrique est sans action, même à l'ébullition ; l'acide nitrique l'attaque lentement à l'ébullition : il se forme de l'acide tantalique et de l'acide sulfurique, sans dépôt de soufre. L'eau régale agit à peu près de même. L'acide sulfurique, par une ébullition prolongée, l'attaque partiellement ; l'acide fluorhydrique l'attaque à peine, et le mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique ne le dissout pas entièrement.

Lorsqu'on fond le sulfure de tantale avec de l'hydrate de potasse, il se forme du sulfure alcalin et du tantalate de potasse. Si on le fait fondre avec un mélange de soufre et de carbonate de soude, il ne se forme pas de sulfosel soluble.

Au rouge vif, l'hydrogène sulfuré transforme le tantalate de soude en un mélange d'acide tantalique et de sulfure alcalin que l'on peut séparer par l'eau.

CHLORURE DE TANTALE.

Équivalent. Poids atomique...............	359,5
Équivalent en volume....................	4
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène..	179,75
Densité de vapeur.......................	12,8

PRÉPARATION.

La préparation du chlorure de tantale est analogue à celle des composés

chlorés du niobium. Mais elle est plus simple en ce sens que l'on ne connaît qu'un seul chlorure, le pentachlorure (1) Ta^2Cl^5, et qu'on n'a pas obtenu jusqu'ici d'oxychlorure.

H. Rose (*Pogg. Ann.*, LXIX, p. 515 ; XC, p. 458) mélangeait intimement l'acide tantalique avec un excès de sucre, calcinait dans un creuset brasqué, et introduisait le mélange ainsi obtenu d'acide et de charbon dans un tube de verre bien sec. Après avoir chassé l'air par un courant de chlore parfaitement desséché, on porte le mélange au rouge, et le chlorure prend naissance et se sublime dans les parties froides du tube. On peut le déplacer et le distiller dans le courant de gaz chlore sans qu'il subisse d'altération et laisse de résidu blanc d'acide tantalique.

On obtient également le chlorure de tantale lorsque l'on chauffe dans un courant de chlore l'azoture ou le carbure de ce métal ou, plus simplement, le produit que l'on obtient en calcinant à une température élevée un mélange d'acide tantalique, de carbonate de soude et de charbon. La matière soumise à l'action du chlore occupe dans le tube moins de place que le mélange d'acide et de charbon, et l'on peut en attaquer par conséquent une plus grande quantité à chaque opération.

PROPRIÉTÉS.

Le chlorure de tantale est un solide jaune pâle, cristallisable par fusion ou volatilisation.

Il fond à 211°,3 et bout à 241°,6 sous la pression de 753 millimètres (H. Deville et Troost). Il fond à 221 degrés d'après H. Rose.

La densité de vapeur prise dans la vapeur de mercure à 360° est 12,8 (H. Deville et Troost). La densité, calculée pour la formule $Ta^2Cl^5 (Ta^2 = 182)$ et l'équivalent en volume 4, est 12,5.

Il s'altère rapidement à l'air en produisant des fumées à peine visibles d'acide chlorhydrique et se recouvre d'acide tantalique.

Le chlorure de tantale ne se transforme pas en oxychlorure, comme cela a lieu pour le composé correspondant du niobium, quand on le fait passer en vapeur sur de l'acide tantalique chauffé au rouge (H. Deville et L. Troost). Mais lorsqu'on le produit ou qu'on le volatilise dans une atmosphère qui n'a pas été débarrassée de toute trace d'oxygène, il laisse un résidu blanc d'acide tantalique.

Au contact de l'eau, il se décompose en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide tantalique :

$$Ta^2Cl^5 + 5HO = Ta^2O^5 + 5HCl.$$

(1) Wöhler a décrit comme oxychlorure de tantale une matière blanche soyeuse, sublimable, fumant à l'air et décomposable par l'eau, qu'il obtenait en faisant agir le chlore sur un mélange d'acide tantalique (?) et de charbon. Ce sont là les propriétés physiques de l'oxychlorure de niobium, et nous ne devons pas oublier que Wöhler confondait les acides niobique et tantalique (*Pogg. Ann.*, XLVIII, p. 91.)

La réaction est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur et l'acide se précipite en flocons blancs gélatineux.

Le liquide acide ne dissout pas sensiblement d'acide tantalique, mais il est légèrement opalin et ne peut être éclairci par filtration. L'ammoniaque précipite de cette dissolution une petite quantité d'acide.

Le chlorure de tantale se dissout à froid dans l'acide chlorhydrique concentré et donne une liqueur trouble qui, au bout de quelque temps, se prend en une gelée opaline.

Le chlorure de tantale se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et la réaction n'est pas accompagnée d'un dégagement de chaleur sensible. Le liquide obtenu est parfaitement limpide; si on le porte à l'ébullition, il se trouble et se prend, par le refroidissement, en une gelée blanche légèrement opaline. Si l'on ajoute de l'eau, il ne se dissout que des traces d'acide tantalique.

L'alcool absolu dissout le chlorure de tantale, et une addition d'acide sulfurique, même à l'ébullition, n'en précipite pas l'acide. Mais la combinaison se détruit lorsqu'on ajoute de l'eau et qu'on chasse l'alcool par l'ébullition; il se précipite alors de l'acide tantalique.

Si l'on distille la dissolution alcoolique de chlorure de tantale, l'alcool et l'acide chlorhydrique se volatilisent, et il reste une liqueur sirupeuse, qui est formée en grande partie d'éther tantalique (H. Rose).

COMPOSITION.

La décomposition par l'eau du chlorure de tantale donne de l'acide tantalique et de l'acide chlorhydrique. En admettant l'équivalent $Ta^2 = 182$, H. Deville et M. Troost ont observé :

			Calculé.	
Tantale..........	51,25	50,9	Ta^2..	50,62
Chlore...........	48,75	49,1	Cl^5...	49,38
	100,00	100,0		100,00

H. Rose avait obtenu de 48,14 à 51,65 pour 100 de chlore et 59,69 à 61,52 pour 100 d'acide tantalique. Le calcul donne 61,75 pour la proportion d'acide tantalique résultant de la décomposition par l'eau de 100 de chlorure.

La proportion de chlore serait comprise entre 49,00 et 50,38, d'après Blomstrand ; d'après Hermann, entre 50,66 et 51,33.

BROMURE DE TANTALE.

Ce corps a été moins étudié que le chlorure. On ne connaît ni son point d'ébullition, ni sa densité de vapeur.

H. Rose l'a obtenu en faisant passer des vapeurs de brome sur un mélange d'acide tantalique et de charbon porté au rouge vif. Il est indispensable de chasser complètement l'air par un courant d'acide carbonique avant de faire agir la vapeur de brome. On débarrasse la matière de l'excès de brome en la distillant dans un courant d'acide carbonique.

Le bromure ressemble beaucoup au chlorure, il est jaune. L'eau le décompose en acide bromhydrique et acide tantalique.

COMBINAISONS DU TANTALE AVEC LE FLUOR.

FLUORURE DE TANTALE.

L'acide tantalique hydraté se dissout à la température ordinaire dans l'acide fluorhydrique étendu et donne une liqueur parfaitement limpide. Il ne se forme aucun précipité lorsqu'on chauffe ou mieux lorsqu'on fait bouillir cette dissolution. Mais si on l'évapore lentement, il se volatilise du fluorure de tantale, et il se forme vers la fin de l'opération une combinaison cristalline de fluorure de tantale et d'acide tantalique. Lorsqu'on calcine cette combinaison, elle émet des fumées blanches de fluorure de tantale et il reste de l'acide tantalique. — On ne peut donc volatiliser complètement l'acide tantalique par l'acide fluorhydrique.

Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à la dissolution de l'acide tantalique dans l'acide fluorhydrique, il ne se précipite pas d'acide tantalique, même si l'on chauffe, et ce n'est que par concentration qu'elle se trouble peu à peu, mais le précipité formé se redissout lorsque l'on continue à chauffer, et que l'acide sulfurique se concentre (H. Rose).

FLUOTANTALATES.

L'acide tantalique hydraté, soit qu'il provienne de la décomposition du chlorure de tantale par l'eau, soit qu'on l'ait obtenu en fondant l'acide anhydre avec les bisulfates alcalins, reprenant par l'eau et soumettant à des lavages prolongés destinés à enlever autant que possible l'acide sulfurique, est facilement soluble dans l'acide fluorhydrique. Lorsqu'on ajoute à cette dissolution des fluorures métalliques, on prépare des fluosels solubles et bien cristallisables. Quelques-uns de ces sels ont été étudiés par Berzelius et H. Rose (*Pogg. Ann.*, XCIX, p. 488). Mais leur étude complète, faite au point de vue chimique et cristallographique, est due à M Marignac (*Ann. de chimie et de phys.*, 4e sér., IX, p. 267).

FLUOTANTALATE DE POTASSE.

Berzelius obtenait ce sel en dissolvant de l'acide tantalique hydraté dans l'acide

fluorhydrique chaud et ajoutant de la potasse jusqu'à ce qu'un précipité commençât à se former ; le sel cristallisait par refroidissement.

Il est plus simple de dissoudre, comme le fait M. Marignac, l'acide tantalique hydraté dans l'acide fluorhydrique, d'ajouter du fluorure de potassium à

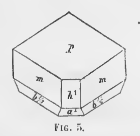


FIG. 5.

la dissolution chaude et d'évaporer ; par refroidissement le fluosel se dépose en aiguilles très fines.

On prépare ce sel toutes les fois que, appliquant la méthode de M. Marignac, on sépare les acides niobique et tantalique à l'aide de leurs fluosels.

Les cristaux forment un prisme rhomboïdal droit *mm*, tronqué par les faces latérales g^1, et terminé par un biseau a^1 (fig. 5).

	Calculé.	Trouvé.
	—	—
mm..........	»	112° 30′
mg^1..........	123° 45′	123° 50′
g^1e^1..........	»	114° 45′
e^1e^1..........	130° 30′	131°
me^1..........	103° 27′	103° 42′

Ce sel se décompose lorsqu'on le dissout dans l'eau pure ; on ne peut donc le maintenir en dissolution qu'en présence d'un léger excès d'acide fluorhydrique, et la solubilité du sel augmente rapidement avec la proportion d'acide. Lorsqu'on n'ajoute qu'un très léger excès d'acide fluorhydrique, sa solubilité est de 1/200 à 15 degrés.

		Calculé.	Trouvé,		
		—	I.	II.	III.
Ta^2..........	182	46,31	»	»	»
2K..........	78	19,85	19,54	20,60	»
7Fl..........	133	33,84	»	»	33,42
	393	100,00			
Ta^2O^5..........	222	56,48	56,99	53,18	56,59
$2(KO,SO^3)$....	174	44,27	»	»	44,29

I. Moyenne des analyses de Berzelius.
II. — — H. Rose.
III. — — M. Marignac.

Lorsqu'on soumet à une ébullition prolongée une dissolution aqueuse de ce fluotantalate potassique, il se dépose une matière pulvérulente insoluble, et il reste en dissolution du fluotantalate non décomposé, qui cristallise par refroidissement; les eaux mères renferment du fluorhydrate de fluorure de potassium. Si l'on enlève les eaux mères et qu'on répète ce traitement par l'eau, on convertit presque entièrement le fluotantalate en un produit insoluble dont la composition se rapproche de

$$Ta^2O^5 + 2\,KFl, Ta^2Fl^5.$$

On ne peut considérer ce produit comme un mélange d'acide tantalique et de fluotantalate, car il est complètement insoluble dans l'eau bouillante. Il se dissout dans l'acide fluorhydrique et reproduit du fluotantalate de potasse. Mais la transformation ne peut être intégrale, car la dissolution ne renferme plus de fluorure de potassium. Le fluotantalate laisse dans ce cas une eau mère sirupeuse dont M. Marignac n'a pu retirer aucun produit cristallisé.

La formation de ce composé insoluble permet de reconnaître la plus petite quantité de fluotantalate mélangé à du fluoxyniobate de potasse; ce dernier, en effet, ne se transforme pas au contact de l'eau.

FLUOTANTALATE D'AMMONIAQUE.

Ce sel s'obtient lorsqu'on ajoute du fluorure d'ammonium à une dissolution bouillante d'acide tantalique dans l'acide fluorhydrique. Il est très soluble dans l'eau et cristallise en lames minces rectangulaires à bords biseautés. Ce sont des octaèdres quadratiques dont la base est très développée ($b^1p = 119°\,0'$, b^1b^1, $= 103°\,30'$).

Ce fluotantalate peut être désséché à 100 degrés sans éprouver de perte de poids; à la longue cependant, les cristaux perdent leur transparence et se décomposent lentement.

La formule correspond à celle du fluotantalate potassique:

$$Ta^2Fl^5, 2\,AzH^4Fl.$$

		Calculé.	Trouvé (moyenne).
Ta^2	182	51,85	»
$2\,AzH^4$	36	10,26	10,41
7 Fl	133	37,89	37,12
	351	100,00	
Ta^2O^5	222	63,25	63,25

Le sel peut se redissoudre dans l'eau et cristalliser sans altération; cependant lorsqu'on chauffe longtemps sa dissolution, elle se trouble et donne un dépôt pulvérulent, comme le sel potassique.

FLUOTANTALATES DE SOUDE.

a.) Fluotantalate normal, $Ta^2Fl^5, 2NaFl + H^2O$. — Lorsqu'on dissout le tantalate de soude dans l'acide fluorhydrique étendu, et que l'on concentre, on obtient tout d'abord une série de dépôts grenus dont la forme cristalline n'est pas déterminable. Lorsque le fluorure tantalique s'est concentré dans les eaux mères, le fluotantalate se dépose en lames octogonales.

Ce sont des lamelles très minces qui peuvent se rapporter à un prisme rhomboïdal droit : elles offrent une large base p, dont les bords sont formés par les facettes d'un octaèdre b^1, et les troncatures a^1 et $e\ ^1/_2$.

Ce sel perd son eau de cristallisation avant 100 degrés ; il peut ensuite être chauffé à 120 ou 150 degrés sans éprouver de nouvelle perte de poids.

		Calculé.	Trouvé.	
Ta^2	182	48,02	»	»
2Na	46	12,14	»	»
7Fl	133	35,09	35,76	»
H^2O^2	18	4,75	4,95	4,63
	379	100,00		
Ta^2O^5	222	58,57	58,15	58,35
$2(NaO,SO^3)$	142	38,47	37,87	38,06

b.) Fluotantalate, $Ta^2Fl^5, 3NaFl$. — Lorsqu'on redissout le sel précédent dans l'eau et que l'on concentre la dissolution, on obtient un dépôt grenu cristallin identique à celui que l'on obtient tout d'abord lorsque l'on concentre la dissolution du tantalate de soude dans l'acide fluorhydrique.

Ce sel avait été obtenu déjà par H. Rose, et les analyses qu'il a publiées s'accordent assez bien avec celles de M. Marignac.

			Trouvé.			
		Calculé.	Marignac.		H. Rose.	
Ta^2	182	45,16	»	»	44,25	44,41
3Na	69	17,12	»	»	16,58	17,86
8Fl	152	37,72	»	37,83	»	»
	403	100,00				
Ta^2O^5	222	55,09	54,27	55,50	»	»
$3(NaO,SO^3)$	213	52,85	52,89	»	»	»

FLUOTANTALATE DE ZINC.

On obtient ce fluotantalate en ajoutant de l'oxyde de zinc à une dissolution d'acide tantalique dans un excès d'acide fluorhydrique. Il est très soluble et, par

refroidissement de sa dissolution concentrée, on n'obtient qu'une masse confusément cristalline. Par évaporation lente dans l'air sec, on obtient des lamelles rhomboïdales imprégnées d'une eau mère sirupeuse. Les cristaux sont déliquescents, et leur formule, après un séjour prolongé dans l'air sec, correspond sensiblement à

$$Ta^2Fl^5, 2\,ZnFl + 7\,H^2O^2.$$

La cristallisation de ce sel est toujours accompagnée d'un dépôt pulvérulent insoluble, contenant de l'acide tantalique. Ce même dépôt se forme quand on redissout ce sel dans l'eau.

FLUOTANTALATE DE CUIVRE.

Sel aussi soluble que le précédent et que l'on obtient de la même manière. Les cristaux bleus et transparents sont très déliquescents. Leur composition est représentée par la formule

$$Ta^2Fl^5, 2\,CuFl + 4\,H^2O^2.$$

FLUOXYTANTALATES.

Lorsqu'on dissout l'acide niobique hydraté dans l'acide fluorhydrique, en présence de fluorures alcalins ou métalliques, on obtient, comme l'a montré M. Marignac, des sels bien cristallisés résultant de la combinaison de l'oxyfluorure $Nb^2O^2Fl^3$ avec les autres fluorures. Ce n'est qu'en faisant cristalliser les sels précédents dans l'acide fluorhydrique concentré que les fluosels obtenus renferment le fluorure Nb^2Fl^5.

L'acide tantalique hydraté se dissout également dans l'acide fluorhydrique, mais les composés obtenus en présence de divers fluorures ne correspondent pas aux fluoxyniobates, ils sont isomorphes des fluoniobates; ils doivent être considérés comme renfermant le fluorure de tantale Ta^2Fl^5. Ces fluotantalates se décomposent quand on les traite par l'eau pure, et M. Marignac ne décrit aucun sel analogue aux fluoxyniobates.

M. A. Joly a pu préparer des fluoxytantalates correspondant aux fluoxyniobates en dissolvant l'acide tantalique hydraté dans le fluorure d'ammonium. Les deux acides niobique et tantalique se comportent d'ailleurs vis-à-vis du fluorure ammonique de la même manière.

L'acide niobique hydraté disparaît en effet, dans une dissolution concentrée et chaude de fluorure ammonique, aussi facilement que dans l'acide fluorhydrique, et l'on obtient par refroidissement le fluoxyniobate cubique

$$Nb^2O^2Fl^3, 3\,AzH^4Fl.$$

en octaèdres réguliers, limpides et volumineux.

En substituant l'acide tantalique à l'acide niobique, on obtient les fluoxytantalates ammoniques.

Fluoxytantalate triammonique, $3AzH^4Fl,Ta^2O^2Fl^3$. — S'obtient en dissolvant l'acide hydraté dans une solution concentrée et chaude de fluorure d'ammonium. Par le refroidissement, le sel se dépose en gros octaèdres transparents que l'on lave avec une petite quantité d'eau froide et que l'on sèche avec du papier buvard, puis en les exposant à l'air pendant quelques heures. L'examen dans la lumière polarisée montre que ces cristaux appartiennent au système cubique.

	Calculé.		Trouvé.	
Ta^2	182	49,73	49,38	49,73
$3AzH^4$	54	14,75	14,76	»
6 Fl	114	31,15	31,29	»
2 O	16	4,37	»	»
	366	100,00		
Ta^2O^5	222	60,65	60,24	60,66

Ce fluosel se dissout sans décomposition dans une petite quantité d'eau pure et froide ; mais, à l'ébullition, la liqueur se trouble, laisse déposer un précipité blanc, amorphe, et, par refroidissement, on obtient une abondante cristallisation du fluosel ammonique $2AzH^4Fl,Ta^2Fl^5$ en larges lames rectangulaires biseautées, mêlées d'un excès de fluoxytantalate non décomposé. Si à la dissolution chaude on ajoute du fluorure de potassium, la solution se trouble de nouveau par refroidissement, et laisse déposer des cristaux aciculaires caractéristiques de fluotantalate de potasse.

Fluoxytantalate acide d'ammoniaque, $Ta^2O^2Fl^3,3AzH^4Fl,HFl$. — Si l'on concentre par évaporation l'eau mère qui a laissé déposer le fluoxytantalate octaédrique, il se dégage de l'ammoniaque ; la liqueur devient fortement acide, et, par refroidissement, on obtient un nouveau fluosel en petits cristaux lamellaires.

Ce sont des prismes fortement aplatis terminés par un pointement octaédrique ; les cristaux sont trop minces pour être déterminés.

La dissolution de ce sel dans l'eau pure est fortement acide ; elle ne se trouble pas à l'ébullition comme celle du fluoxytantalate précédent.

Il s'effleurit rapidement à l'air. A l'étuve à 100 degrés, il laisse dégager des vapeurs acides ; au bout d'une vingtaine de minutes, la perte de poids cesse d'être sensible. C'est ainsi qu'on a dosé l'acide fluorhydrique libre.

	Calculé.		Trouvé.
Ta	182	47,15	47,18
6 Fl	114	29,53	»
$3AzH^4$	54	13,99	14,02
2 O	16	4,15	»
HFl	20	5,18	4,71
	386	100,00	
Ta^2O^5	222	57,51	57,55

Ce sel doit être rapproché du fluoxyniobate de potasse aciculaire $Nb^2O^2Fl^3$, $3KFl,HFl$ et du fluostannate acide $Sn^2Fl^4,3KFl,HFl$ décrits par M. Marignac.

Fluoxytantalate potassique. — Lorsqu'à une dissolution encore chaude d'acide tantalique dans un grand excès de fluorure d'ammonium, concentrée par une ébullition prolongée, on ajoute du carbonate de potasse pur par petites portions, jusqu'à saturation presque complète, on obtient, par refroidissement, de volumineux octaèdres réguliers, transparents. Traités par une petite quantité d'eau pure, ces cristaux deviennent immédiatement opaques et ne se dissolvent, par une légère élévation de température, qu'en laissant un volumineux résidu amorphe riche en acide tantalique.

Cette décomposition du sel au contact de l'eau semble prouver l'existence d'un fluoxytantalate potassique analogue au composé ammoniacal précédemment décrit; mais ce procédé ne permet pas de le préparer à l'état de pureté.

Les fluoniobate et fluotantalate de potasse $2KFl,Nb^2Fl^5$, $2KFl,Ta^2Fl^5$, sont isomorphes : c'est cette relation d'isomorphisme qui a permis à M. Marignac d'attribuer à l'acide tantalique la formule Ta^2O^5, analogue à celle que l'examen des fluoxyniobates avait fait admettre pour l'acide niobique.

Les mêmes relations d'isomorphisme qui unissent les fluoxyniobates aux fluoxytungstates, fluoxymolybdates, fluotitanates, fluostannates, fluozirconates, fluosilicates, permettent de joindre les fluoxytantalates à cette longue série de fluosels.

On a en effet, en se bornant aux principaux :

Prisme rhomboïdal oblique.	Cubiques	Prisme rhomboïdal oblique.
$Ti^2Fl^4,2KFl,2HO$,	$Zr^2Fl^4,3KFl$,	$Sn^2Fl^4,3KFl,HFl$,
$W^2O^4Fl^2,2KFl,2HO$,	$Zr^2Fl^4,3AzH^4Fl$,	$Nb^2O^2Fl^3,3KFl,HFl$,
$Nb^2O^2Fl^3,2KFl,2HO$,	$Ti^2Fl^4,3AzH^4Fl$ } (1)	$Ta^2O^2Fl^3,3AzH^4Fl,HFl$ (2).
Prisme rhomboïdal droit.	$Si^2Fl^4,3AzH^4Fl$ }	
$W^2O^4Fl^2,2AzH^4Fl$,	$Nb^2O^2Fl^3,3KFl$,	
$Nb^2O^2Fl^3,2AzH^4Fl$.	$Nb^2O^2Fl^3,3AzH^4Fl$,	
	$Ta^2O^2Fl^3,3AzH^4Fl$,	
	[$Ta^2O^2Fl^3,2KFl$].	

Ces fluoxytantalates, tout en établissant une analogie plus étroite encore entre le niobium et le tantale, rattachent directement les fluosels tantaliques aux fluosels du zirconium, du silicium, du titane, du tungstène et du molybdène.

COMBINAISONS AVEC L'AZOTE.

On obtient des azotures de tantale en faisant réagir le gaz ammoniac sur le chlorure Ta^2Cl^5.

(1) Ces deux sels cristallisent en prismes carrés très voisins du cube.

(2) La forme cristalline de ce sel n'a pu être déterminée; ce sel doit être rapproché des deux précédents.

H. Rose avait constaté (*Pogg. Ann.*, CVI, p. 141, et C, p. 146), en faisant réagir l'ammoniaque sur les chlorures de niobium et de tantale, la production d'une matière noire qu'il regarda tout d'abord comme du niobium et du tantale métalliques. Mais, lorsque Wöhler eut montré que les cristaux cubiques des hauts fourneaux, considérés jusque-là comme du titane métallique, renfermaient de l'azote, Rose reprit l'étude des produits obtenus par lui et constata qu'ils dégageaient de l'ammoniaque par la fusion avec la potasse; il avait donc préparé ainsi des azotures; mais il n'en détermina pas la composition.

Azoture, Ta^6Az^5. — En étudiant l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de tantale, on obtient deux azotures (A. Joly, *Ann. scient. de l'École normale supérieure*, VI, p. 150).

Le chlorure de tantale préparé dans un tube de verre de Bohême, par l'action du chlore sur un mélange d'acide tantalique pur et de charbon de sucre fortement calciné, a été déplacé trois fois dans le tube même, afin de s'assurer qu'il ne renfermait pas d'oxychlorure niobique et de le débarrasser d'une petite quantité de chlorure de silicium formé aux dépens du verre. Le tuber enfermant le chlorure de tantale est introduit rapidement, après qu'on en a ouvert les deux bouts, dans un tube de verre plus large préalablement bien desséché. L'ammoniaque est lentement absorbée à la température ordinaire; mais, à l'approche de quelques charbons, une réaction très vive se produit et du chlorhydrate d'ammoniaque se volatilise. La matière gonfle et prend une couleur jaune d'or. Si l'on continue à faire passer l'ammoniaque pendant plusieurs heures, de façon à compléter la réaction et à volatiliser le chlorhydrate d'ammoniaque, le tube se trouve rempli d'une matière amorphe rouge foncé très volumineuse. Dans les parties du tube où la couche est très mince, la couleur est d'un beau rouge de cuivre, bleue par transparence.

Analysée à cet état, la matière est loin de présenter une composition bien constante; elle renferme encore du chlorhydrate d'ammoniaque, des traces de chlorure de tantale qui s'est trouvé soustrait à l'action de l'ammoniaque par l'azoture formé à sa surface, d'autant plus qu'on a employé du chlorure de tantale plus compacte.

La matière, pulvérisée rapidement, est de nouveau soumise à l'action d'un courant de gaz ammoniac parfaitement sec, dans un tube de verre, au rouge sombre, jusqu'à ce qu'il ne soit plus possible de constater trace de volatilisation du sel ammoniac; on laisse refroidir dans le courant de gaz.

La matière se présente alors sous la forme d'une poudre amorphe d'un rouge vif. Fondue avec de la potasse, elle dégage de l'ammoniaque. Chauffée à l'air sur une lame de platine, elle se transforme rapidement avec incandescence en acide tantalique. Elle réduit l'oxyde de cuivre à une température peu élevée, en dégageant de l'azote. Le dosage de ce dernier élément a été fait en chauffant la matière avec un grand excès d'oxyde de cuivre, comme pour une analyse organique.

	I.		II.	
Tantale..........	88,84	»	88,93	89,01
Azote............	»	11,03	»	»

Dans l'analyse I, le rapport des équivalents d'azote et de tantale (Ta^{4}) est $\frac{78,18}{48,41}=1,614$, soit $\frac{5}{3}$.

La formule $Ta^{6}Az^{5}$ exigerait :

Ta^{6}.	88,63
Az^{5}.	11,37
	100,00

Cet azoture résulterait de la réaction

$$3(Ta^{2}Cl^{5}) + 5\,AzH^{3} = Ta^{6}Az^{5} + 15\,HCl.$$

L'excès de tantale observé dans l'analyse II doit être attribué à une perte d'azote. A une température peu supérieure à celle où l'on volatilise le chlorhydrate d'ammoniaque, cet azoture éprouve déjà une perte sensible, noircit et donne un composé moins riche en azote.

Azoture, $Ta^{2}Az$. — La matière précédente, chauffée au rouge vif dans un courant de gaz ammoniac parfaitement sec, pendant six à sept heures, perd les 2/3 de l'azote qu'elle contient. On obtient ainsi une poudre amorphe, de couleur noire, inattaquable par tous les acides, excepté par un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique.

100 parties d'azoture $Ta^{6}Az^{5}$ ont donné 95,65 de ce nouveau produit : la transformation en azoture $Ta^{2}Az$ exigerait 95,51.

L'analyse ne laisse d'ailleurs aucun doute, quoiqu'elle accuse un excès d'azote, indiquant que la transformation n'a pas été complète.

$0^{gr},507$ donnent par grillage 0,564 d'acide tantalique, soit

$$Ta^{2} = 0,464 = 91,52 \text{ pour } 100.$$

0,898 dégagent par combustion avec de l'oxyde de cuivre $57^{cc},5$ d'azote à 14 degrés et $758^{mm},3$ de pression, ou en poids 0,0686 = 7,64 pour 100.

Le rapport des équivalents d'azote et de tantale est $\frac{54,57}{50,24}=1,08$.

La formule $Ta^{2}Az$ exigerait :

Tantale.............	92,86
Azote.	7,14
	100,00

Cette transformation de l'azoture rouge en azoture noir sous l'action de l'ammoniaque présente une très grande difficulté. La présence d'une petite quantité d'air ou de vapeur d'eau laissée dans les appareils suffit pour troubler le résultat final ; l'acide tantalique n'est pas en effet réductible en azoture par l'ammoniaque, comme les acides niobique et titanique.

C'est certainement un mélange des deux azotures précédemment décrits que H. Rose avait obtenu ; car la température à laquelle il opérait, dans un tube de verre, était trop élevée pour qu'il ne décomposât pas en partie l'azoture Ta^6Az^5, mais n'était pas suffisante pour le transformer entièrement en azoture noir Ta^2Az.

Cette transformation d'un azoture en un autre moins riche en azote dans un courant d'ammoniaque est analogue à la transformation signalée par Wöhler (1) de l'azoture de titane Ti^3Az^2 ($Ti = 25$) en un azoture plus simple auquel les analyses de MM. Friedel et Guérin (2) assignent la formule Ti^2Az.

Ce même azoture Ti^2Az se produit également, comme l'ont montré MM. Friedel et Guérin, lorsqu'on fait passer un courant d'ammoniaque sur l'acide titanique au rouge vif. Mais cette réaction n'est pas applicable à la préparation d'un azoture de tantale, car l'acide tantalique, irréductible par l'hydrogène, n'est pas altéré par l'ammoniaque aux températures élevées.

AZOTO-CARBURES ET CARBURE DE TANTALE.

L'acide tantalique réduit, dans les mêmes conditions que l'acide niobique, par un mélange de carbonate de soude et de charbon, dans un creuset de charbon, donne lieu également à des mélanges d'azoture et de carbure.

La carburation du tantale paraît cependant beaucoup plus facile que celle du niobium.

Le mélange suivant est celui qui a donné les résultats les plus nets :

Acide tantalique....	6
Carbonate de soude fondu...... ...	1
Charbon de sucre..........	1

Comme la proportion d'alcali employée est beaucoup plus faible que lorsqu'il s'agit de réduire l'acide niobique, les produits obtenus ne renferment que des traces de cyanure alcalin.

Les azoture et carbure de tantale purs renfermeraient :

	Azoture Ta^2Az.			Carbure Ta^2C^2.	
Ta^2.........	182	92,86	Ta^2....	182	93,82
Az.........	14	7,14	C^2..........	12	6,18
	196	100,00		194	100,00

1° *Produit obtenu à la température de fusion de l'acier.* — Cristallin. Couleur bronze plus claire que celle du produit obtenu avec le niobium à la même température.

(1) *Ann. der Chemie und Pharmacie*, LXXIII, p. 46.
(2) *Ann. de chim. et de pharm.*, 3e sér., VIII, p. 51.

Ce produit diffère peu du mélange $Ta^2C^2 + 1/9\, Ta^2Az$.
On a en effet :

	Trouvé.		Calculé.
Tantale..........	93,43	93,40	93,72
Carbone.........	5,84	»	5,58
Azote (p. d.)......	0,73	»	0,70
	100,00		100,00

2° *Carbure obtenu à la température de fusion du nickel.* — Jaune de laiton. Longues aiguilles très fines et douées d'un grand éclat.

La matière brûle difficilement dans l'oxygène, ce qui ne permet pas de déterminer le carbone par la méthode précédemment indiquée.

La matière, finement pulvérisée, est traitée par l'acide sulfurique concentré à froid et par l'acide étendu à la température de 50 degrés ; la liqueur ne renferme pas de sulfate alcalin. Le traitement par l'acide chlorhydrique gazeux au rouge sombre reste également sans résultat.

Par grillage au moufle, 0gr,475 de matière donnent 0,543 d'acide tantalique (1) :

$$Ta^2 = 0{,}445 = 93{,}71 \text{ pour } 100.$$

0gr,817 donnent 0,937 d'acide :

$$Ta^2 = 0{,}758 = 94{,}00 \text{ pour } 100.$$

La moyenne de ces nombres est 93,85.

La formule Ta^2C^2 correspond à 93,82 pour 100 de tantale.

On obtient une matière d'un beau jaune de laiton, mais beaucoup mieux cristallisée, en chauffant à la température de fusion du nickel la tantalite de Limoges réduite en poudre très fine, avec du carbonate de soude, dans un creuset de charbon. Il reste un culot de fonte très dure, cassante, qui n'est que très lentement attaqué par l'acide chlorhydrique bouillant; à mesure que le fer se dissout, on voit apparaître de longues aiguilles très denses. Examinées au microscope, elles se montrent composées d'octaèdres ; mais les cristaux sont trop petits pour qu'ils puissent être mesurés.

Si les cristaux sont plus nets, la matière est impure ; elle retient en effet du fer et du manganèse dont on ne peut la débarrasser complètement ; elle renferme en outre du carbure de niobium.

L'azoture noir de tantale Ta^2Az, chauffé dans un creuset de charbon à la température de fusion de l'acier, se transforme partiellement en carbure. Partout où la matière avait le contact du charbon, elle a pris la couleur jaune de laiton du carbure de tantale, mais la transformation est incomplète ; la matière ne renfermait en effet que 3,93 pour 100 de carbone.

(1) 100 grammes d'acide tantalique correspondant à 81,98 de tantale.

Le même produit paraît avoir été obtenu par Berzelius en chauffant l'acide tantalique dans un petit creuset de charbon. Il constata que la masse fortement agglomérée et noire à l'intérieur avait, au contact du charbon, la couleur du laiton ; il crut avoir obtenu ainsi du tantale métallique (A. Joly).

ÉQUIVALENT. — POIDS ATOMIQUE.

H. Rose avait pris TaO^2 pour formule de l'acide tantalique et déduit l'équivalent de l'analyse du chlorure $TaCl^2$. Il avait obtenu pour le poids du chlore des nombres variant de 48,14 à 51,65, et pour le poids de l'acide tantalique des nombres compris entre 59,69 et 61,52. On déduirait de là pour l'équivalent Ta des nombres compris entre 60,5 et 76,5. H. Rose avait adopté comme équivalent le nombre 68,8, déduit des analyses qui lui inspiraient le plus de confiance.

Ces différences considérables entre les nombres obtenus par un analyste aussi habile doivent être attribuées à ce fait que l'acide tantalique de H. Rose contenait de l'acide niobique.

Nous avons vu comment M. Marignac avait été conduit à représenter le fluorure tantalique par la formule Ta^2Fl^5. Les formules du chlorure et de l'acide sont donc Ta^2Cl^5 et Ta^2O^5. Adoptant cette formule et calculant l'équivalent du tantale déduit des analyses de Rose, on trouve

$$Ta^2 = 86.$$

Si les produits étudiés par Rose renfermaient, comme cela est probable, de l'acide niobique, ce nombre doit être trop faible.

L'équivalent du tantale a été déterminé par M. Marignac en s'appuyant sur l'analyse du fluotantalate de potasse (*Ann. de chim. et de phys.*, 4e sér., IX, p. 249).

Le fluotantalate de potasse est anhydre. Desséché à 100 degrés, pesé et décomposé par l'acide sulfurique, il a donné les résultats suivants :

	Acide tantalique.	Sulfate de potasse.
	56,50 p. 100.	44,37 p. 100.
	56,75	44,35
	56,55	44,22
	56,56	44,24
Moyenne...	56,59 p. 100.	44,29 p. 100.

On déduit de là :

$$\frac{Ta^2O^5}{87} = \frac{56,59}{44,29},$$

d'où

$$Ta^2O^5 = 222,3,$$

et

$$Ta = 91,15 \quad \text{ou} \quad Ta^2 = 182,3.$$

On aurait encore

$$\frac{Ta^2Fl^5,2KFl}{87} = \frac{100}{44,29},$$

ce qui donne :

$$Ta^2Fl^5,2KFl = 392,8.$$
$$Ta^2 = 181,8 \quad \text{ou} \quad Ta = 90,9.$$

L'analyse du fluotantalate d'ammoniaque a fourni, pour 100 parties de fluosel, 63,25 pour 100 d'acide tantalique. On déduit de là :

$$Ta^2 = 182,0 \qquad Ta = 91.$$

On peut adopter les nombres

$$Ta^2 = 182,0 \quad \text{et} \quad Ta = 91,$$

comme représentant le poids atomique et l'équivalent du tantale.

La décomposition par l'eau du chlorure de tantale, et les pesées comparatives de l'acide tantalique et du chlorure d'argent précipité de la liqueur acide, conduisent sensiblement au même nombre (H. Deville et Troost).

Une expérience a donné

AgCl............ ...	3gr,000
Ta^2O^5.........	0gr,930

Le rapport entre les poids équivalents de l'acide et du chlorure d'argent est donc donné par la relation

$$\frac{x}{5 \times 143,5} = \frac{930}{3000},$$

d'où l'on déduit

$$x = 222,27,$$

et pour le poids équivalent du tantale :

$$Ta^2 = 182,27.$$

EXTRACTION DES ACIDES NIOBIQUE ET TANTALIQUE.

Pour obtenir l'acide tantalique, Eckeberg fondait les tantalites pulvérisées avec 2 parties de potasse. Il reprenait par l'eau la masse fondue, et précipitait l'acide tantalique par un acide. Berzelius a indiqué un mode de traitement qui a été adopté par les divers chimistes qui se sont occupés de l'étude des acides niobique et tantalique, et qui consiste à fondre les minéraux avec un excès de bisulfate alcalin. C'est l'attaque au bisulfate que l'on emploie généralement lorsqu'il s'agit de procéder à l'analyse d'un minéral niobifère ou tantalifère. Nous en indiquerons cependant quelques autres qui peuvent être, dans certains cas, avantageusement employés, surtout lorsqu'on veut extraire les acides métalliques d'une masse un peu considérable de matière.

Qu'il s'agisse, d'ailleurs, d'une analyse ou d'une préparation des acides niobique et tantalique, il faudra procéder avec autant de soin à la séparation et à la purification de ces acides. S'il s'agit d'une analyse, on aura de plus à séparer les bases d'après les méthodes indiquées à propos de chacune d'elles.

I. — *Attaque des minéraux par les bisulfates alcalins.*

Quelques minéraux niobifères ou tantalifères s'attaquent lorsque, après les avoir porphyrisés, on les soumet à une ébullition prolongée avec de l'acide sulfurique concentré. Mais le plus souvent l'attaque est fort lente, incomplète, et lorsqu'on reprend par un grand excès d'eau et que l'on fait bouillir, l'acide niobique ou le sulfate d'acide niobique précipité est gélatineux, difficile à laver et colle les filtres.

Il est préférable de fondre les minéraux, finement pulvérisés, avec six fois leur poids de bisulfate de potasse dans un creuset de platine ou une capsule de platine. On verse sur du sulfate neutre de potasse un poids équivalent d'acide sulfurique concentré et l'on chauffe jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille; puis on projette sur le sulfate refroidi la matière pulvérisée, et l'on fond de nouveau. Lorsque la masse est devenue limpide et qu'on n'aperçoit plus de matière inattaquée, on laisse refroidir. On fait bouillir ensuite cette masse fondue avec de l'eau, à plusieurs reprises, et les acides niobique et tantalique restent comme résidu insoluble retenant énergiquement de l'acide sulfurique.

Cependant, s'il convient pour une analyse de suivre exactement ces prescriptions de Berzelius, quand on exécute une préparation en attaquant un poids de matière un peu considérable, on peut se contenter d'opérer sur 3 parties de bisulfate, quitte à séparer par lévigation la partie insoluble et à l'attaquer de nouveau. On peut effectuer l'attaque dans une marmite de fonte, qui n'est que superficiellement attaquée.

Les acides ainsi obtenus sont souillés de fer et de manganèse, lorsqu'on a attaqué au bisulfate des minéraux qui sont toujours ferrugineux. Si le miné-

ral contenait de l'étain, du tungstène et du titane, les acides stannique, tungstique et titanique resteraient mélangés aux acides niobique et tantalique.

Cependant l'attaque au bisulfate serait à rejeter si les acides métalliques renfermaient de notables proportions d'acide titanique. Dans ce cas, en effet, en reprenant par l'eau, l'acide titanique passerait en partie dans la liqueur, entraînant avec lui une partie des acides niobique et tantalique qu'il faudrait alors rechercher dans les bases. Il est préférable dans ce cas (*Analyse de l'euxénite et de l'æschynite*) d'employer la méthode suivante.

II. — *Attaque par le fluorhydrate de fluorure de potassium ou l'acide fluorhydrique.*

Les niobites et tantalites ne sont que difficilement attaquées par l'acide fluorhydrique. Fondus avec du fluorhydrate de fluorure de potassium, ces minerais sont au contraire facilement décomposés, et cette méthode peut être avantageusement employée.

Pour l'attaque des niobites, M. Gibbs (*Sillim. Amer. Journ.*, 2e sér., XXXVII, p. 355; *Bull. de la Soc. chim.* (1865), IV, p. 359) conseille de les chauffer, après porphyrisation, avec une dissolution de fluorhydrate de fluorure de potassium, d'évaporer à sec et de fondre le résidu (3 parties de fluorure pour 1 partie de niobite). On redissout dans l'acide fluorhydrique la masse rose ainsi obtenue, et par évaporation on obtient des cristaux de fluoniobate de potasse, mélangés de fluotantalate. En redissolvant ces cristaux dans l'eau, et soumettant à des cristallisations répétées, on obtiendra des fluotantalate et fluoxyniobate de potasse débarrassés de fer et de manganèse.

On peut encore plus simplement précipiter les acides métalliques par l'acide sulfurique de la dissolution brute des fluosels; on les débarrasse de l'étain, du tungstène, du manganèse et du fer par les méthodes connues.

Lorsque le minéral renferme des oxydes de cérium, lanthane, didyme, de l'yttria et de la thorine, ces bases restent à l'état de fluorures insolubles en même temps que la majeure partie du fer et de la chaux.

La samarskite et l'euxénite de la Caroline du Nord sont énergiquement attaquées par l'acide fluorhydrique concentré. Pour attaquer la samarskite, M. Lawrence Smith (*Comptes rendus*, LXXXVII, p. 146) mouille le minéral réduit en poudre fine avec son poids d'eau, et le traite par le double de son poids d'acide fluorhydrique fumant du commerce; l'attaque a lieu à froid, la masse s'échauffe, et en quelques minutes la décomposition est effectuée. Pour rendre cette décomposition plus complète, on chauffe au bain-marie pendant quelques instants, et l'on chasse l'excès d'acide. On reprend par l'eau bouillante (30 à 40 grammes d'eau pour 5 grammes de samarskite); on jette sur un filtre, et on lave avec soin avec de l'eau acidulée par quelques gouttes d'acide fluorhydrique.

La liqueur filtrée contient les acides métalliques et les oxydes de fer et de manganèse; le précipité, insoluble, renferme toutes les terres et l'oxyde d'urane.

III. — *Attaque par le chlore.*

H. Sainte-Claire Deville s'ést servi, pour l'extraction de l'acide niobique des niobites, d'un procédé qui paraîtra peut-être plus complexe, mais qui, entre les mains d'un expérimentateur aussi habile, permettait d'arriver rapidement à un résultat précis. Le minéral finement pulvérisé, mélangé de charbon de sucre, est fortement calciné dans un creuset de charbon. Après traitement par l'acide chlorhydrique bouillant, qui enlève l'étain, la majeure partie du fer et du manganèse, et enfin par l'acide fluorhydrique étendu, on chauffe la matière bien desséchée dans un courant de chlore sec dans un large tube de verre. L'oxychlorure de niobium peut aisément, par distillations successives effectuées dans le tube même, être séparé des autres chlorures plus volatils. On est certain, de cette façon, de s'être débarrassé du titane, avantage que ne présente pas l'attaque au bisulfate, suivie de la transformation en fluosels par la méthode de M. Marignac. L'étain est facilement éliminé. Quant au tungstène, sa présence est signalée par son chlorure rouge, toujours d'ailleurs en très faible quantité; il se trouve rejeté avec une petite quantité de chlorures de tantale et de niobium.

Ce traitement au chlore gazeux peut être appliqué avantageusement à l'attaque de la hjelmite et des yttrotantalites en général, tout en le modifiant légèrement (A. Joly).

Le minerai, réduit en poudre très fine, est intimement mélangé avec 1/5 de son poids de carbonate de soude sec et 1/8 de charbon de sucre; le tout est calciné pendant cinq à six heures dans un creuset de charbon de cornue à la température des essais de fer ; on opère chaque fois sur 150 à 200 grammes de minerai. On transforme ainsi les acide niobique, tantalique et titanique en un mélange d'azoture et de carbure. En reprenant par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant la masse fortement agglomérée et semi-fondue, on enlève l'étain, le fer et la chaux, du moins en grande partie, ainsi qu'une petite quantité d'yttria. Une purification complète pourrait être obtenue par l'acide chlorhydrique gazeux agissant sur le résidu insoluble du premier traitement, mais cela ne présente aucun intérêt dans le cas actuel.

La matière, réduite ainsi à un très petit volume et bien sèche, est attaquée par le chlore gazeux dans un large tube de verre de Bohême présentant plusieurs étranglements, en évitant d'élever la température au-dessus de celle qui est nécessaire pour la volatilisation des chlorures métalliques. Il ne se produit en général ici que des traces d'oxychlorure niobique; par déplacements successifs, on amène dans la dernière portion renflée du tube une petite quantité de chlorure de fer, d'oxychlorure rouge de tungstène et de chlorures niobique et tantalique entraînés. Quant aux chlorures d'étain, de titane et de silicium, beaucoup plus volatils, ils sont entraînés par le courant gazeux sous l'influence d'une légère élévation de température.

Dans la partie du tube où la matière avait été placée, on trouve une masse saline fondue empâtant une petite quantité de matière inattaquée et un résidu

charbonneux très divisé, que l'on sépare en reprenant par l'eau bouillante acidulée d'acide chlorhydrique. La dissolution renferme des chlorures d'uranium et de manganèse, et des chlorures ou oxychlorures d'yttrium et des métaux de la cérite.

Les chlorures de niobium et de tantale sont décomposés par l'eau ; la liqueur décantée est remplacée par de l'eau pure, à deux ou trois reprises. La dernière eau de lavage qui surnage les acides est neutralisée par l'ammoniaque et abandonnée à l'étuve jusqu'à ce que toute odeur ammoniacale ait disparu ; on reçoit sur un filtre l'ensemble des acides précipités : ils sont, en général, très purs. Si l'on craignait la présence d'une petite quantité de fer ou de tungstène, on s'en débarrasserait en fondant les acides calcinés avec six fois leur poids d'un mélange à parties égales de soufre et de carbonate de soude, d'après les méthodes connues.

Quant aux liqueurs acides provenant de la décomposition par l'eau des chlorures et des lavages successifs, elles renferment une assez forte proportion d'acides métalliques que l'on peut précipiter complètement par l'ammoniaque. Il est préférable de s'appuyer sur la réaction suivante : Les acides niobique et tantalique, en solution chlorhydrique très étendue, sont complètement précipités par l'acide sulfureux, surtout si l'on élève la température vers 70 ou 80 degrés. On obtient ainsi un précipité volumineux qui paraît être une combinaison de ces acides avec l'acide sulfureux. Le précipité peut être aisément lavé avec de l'eau chargée d'acide sulfureux sans craindre qu'il passe à travers les filtres, avec cette précaution pourtant de ne pas interrompre les lavages ; autrement il se produit du sulfate d'acide niobique ou tantalique, qui colle les filtres et rend toute filtration impossible. Par l'emploi de l'acide sulfureux, on évite la précipitation d'une petite quantité de fer que renferment les liqueurs acides et les eaux de lavage.

Ce traitement par le chlore paraîtra plus compliqué que l'attaque au bisulfate, quoique, dans ce dernier procédé, les lavages de quantités un peu considérables des sulfates d'acides niobique et tantalique soient longs et pénibles. Mais il a l'avantage de permettre de suivre toutes les phases de la préparation, et de voir nettement, lorsqu'il s'agit du traitement de matières aussi complexes que les yttrotantalites, les différentes impuretés qu'il s'agit d'éliminer. De plus, des matières aussi précieuses que l'yttria et les oxydes de la cérite peuvent être aisément recueillies.

Les acides métalliques hydratés ainsi obtenus sont d'ailleurs dans les meilleures conditions pour être dissous dans l'acide fluorhydrique ; pour la séparation des acides niobique et tantalique, on doit se conformer strictement aux prescriptions si nettes de M. Marignac.

Quelle que soit la marche adoptée pour l'attaque du minerai, on aura d'une part les acides métalliques (acides niobique, tantalique, titanique, tungstique et stannique), de l'autre les bases. S'il s'agit d'une préparation, on n'aura pas à se préoccuper de ces dernières. Pour la séparation des acides, on procédera comme il suit :

SÉPARATION DES ACIDES NIOBIQUE, TANTALIQUE ET TITANIQUE DES ACIDES TUNGSTIQÉE ET STANNIQUE.

Les acides métalliques obtenus par les méthodes précédemment décrites renferment le plus souvent des acides tungstique et stannique et un peu de fer. Pour les purifier, on s'appuie sur ce que les sulfures alcalins sont sans action sur les acides niobique et tantalique, tandis qu'ils transforment les acides tungstique et stannique en sulfosels solubles.

Si l'on n'a qu'une petite quantité de matière à traiter, on peut se borner à faire digérer les acides hydratés avec du sulfhydrate d'ammoniaque, à une douce chaleur, dans une fiole fermée. Les sulfures de tungstène et d'étain se dissolvent, et il se produit du sulfure de fer qui noircit le résidu insoluble. On filtre, et, dans la liqueur filtrée, on recherche et l'on sépare, s'il y a lieu, le tungstène et l'étain. Le précipité noir reçu sur le filtre est lavé avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique très étendu, ou mieux avec une dissolution d'acide sulfureux. Les acides deviennent blancs par ce traitement, et l'on pourra procéder à la séparation des acides niobique et tantalique.

Lorsque la masse à purifier est un peu considérable et qu'on tient à une purification rigoureuse, il est préférable de faire fondre les acides, après qu'ils ont été calcinés, avec six fois leur poids d'un mélange à parties égales de soufre et de carbonate de soude dans un creuset de porcelaine. On reprend par l'eau, qui enlève l'étain et le tungstène à l'état de sulfosels, et on lave le résidu insoluble avec de l'eau chargée d'une petite quantité de sulfure d'ammonium. On sépare le fer comme ci-dessus. Quant aux acides niobique et tantalique, il sera bon, après les avoir calcinés, de les fondre avec du bisulfate potassique pour enlever de petites quantités de soude que la fusion avec le mélange de soufre et de carbonate de soude y aurait introduites.

SÉPARATION DE L'ACIDE NIOBIQUE ET DE L'ACIDE TANTALIQUE.

Méthode de H. Rose. — H. Rose ne soupçonnait pas la présence constante de l'acide niobique dans les tantalites et de l'acide tantalique dans les niobites. Il a indiqué un mode de séparation de ces deux acides fort imparfait, et c'est à l'imperfection même de ce procédé qu'il faut attribuer les erreurs dans lesquelles l'illustre chimiste est tombé, au sujet des composés oxygénés du niobium.

On doit faire fondre les deux acides, dit H. Rose, avec de l'hydrate de soude dans un creuset d'argent. On délaye dans l'eau la masse fondue et l'on décante la dissolution. Le résidu insoluble se dissout alors complètement dans l'eau chaude. On ajoute à la dissolution refroidie une quantité d'eau mère alcaline telle qu'elle ne détermine encore la précipitation ni du tantalate, ni du niobate de soude, et l'on fait passer un courant d'acide carbonique; le liquide se trouble

et les deux sels se précipitent. Tandis qu'ils sont encore humides, on les fait bouillir avec une dissolution étendue d'hydrate de soude ; on décante la dissolution, et l'on fait bouillir le résidu insoluble avec une dissolution très étendue de carbonate de soude jusqu'à ce que la solution filtrée ne précipite plus par l'acide sulfurique. Le niobate de soude se dissout, le tantalate reste insoluble.

Le tantalate acide de soude est fondu avec du bisulfate de potasse, et précipité par l'eau à l'état d'acide tantalique.

Les solutions filtrées du niobate sont acidulées par l'acide sulfurique, et, en soumettant le liquide à une ébullition prolongée, l'acide se précipite.

Méthode de M. Marignac. — Cette méthode, de beaucoup plus exacte que la précédente, est fondée sur ce que, lorsque l'on dissout dans l'acide fluorhydrique concentré les acides hydratés et que l'on ajoute du fluorure de potassium, il se produit avec l'acide tantalique un *fluotantalate*, et avec l'acide niobique un *fluoxyniobate*. Ces deux sels présentent une grande différence de solubilité : le fluotantalate de potasse exige, pour se dissoudre, de 151 à 157 pour 100 d'eau acidulée par l'acide fluorhydrique, à la température ordinaire ; le fluoxyniobate se dissout dans 12,5 à 13 pour 100 d'eau froide. L'un et l'autre sel sont très solubles dans l'eau bouillante.

Le fluotantalate de potasse cristallise en fines aiguilles qui, recueillies sur un filtre, peuvent être facilement lavées ; il peut être séché à 100 degrés sans perdre de poids, et correspond à 55,35 pour 100 d'acide tantalique.

Le fluoxyniobate se dépose au contraire en lamelles minces et nacrées qui, recueillies sur un filtre, présentent un très grand volume et se contractent beaucoup par la dessiccation.

En vertu du principe même sur lequel elle repose, cette méthode ne peut donner une séparation rigoureuse, mais elle conduit cependant à des résultats très approchés, et elle présente cet avantage que les composés ainsi séparés ont des caractères tellement tranchés, qu'il est impossible de se méprendre sur leur nature et même sur leur pureté.

Après avoir calciné et pesé les acides métalliques provenant de l'attaque du minéral par le bisulfate de potasse, et les avoir débarrassés du fer, de l'étain et du tungstène, on les fond de nouveau avec du bisulfate de potasse ; on reprend par l'eau bouillante à plusieurs reprises, de façon à enlever autant que possible l'acide sulfurique, et enfin on les dissout dans l'acide fluorhydrique concentré. On ajoute à la dissolution bouillante du fluorhydrate de fluorure de potassium, mais il est préférable de n'en ajouter que peu à peu ; on commence par en dissoudre $0^{gr},25$ par gramme d'acide traité. Si cette dissolution ne donne pas de cristaux par refroidissement, on la concentrera par l'ébullition jusqu'à ce qu'elle n'occupe plus qu'un volume de 7 centimètres cubes environ par gramme d'acide, et, par refroidissement, on devra constater le dépôt des fines aiguilles de fluotantalate de potasse. L'expérience a montré en effet que $0^{gr},25$ de fluorhydrate de fluorure de potassium ne donnent que $0^{gr},48$ de fluoxyniobate de potasse, qui se dissolvent à froid dans $6^{gr},25$ d'eau. On recueille le fluotantalate sur un filtre et on le lave.

On continue à opérer de la même manière sur la liqueur filtrée, réunie aux eaux de lavage, et ainsi jusqu'à ce que les cristaux acidulaires de fluotantalate se mélangent aux cristaux lamellaires de fluoxyniobate. On redissout ces derniers dans une petite quantité d'eau. Si l'on a opéré sur un poids connu d'acides métalliques, il est préférable de se borner à recueillir le fluotantalate sur un filtre taré; on le sèche à 100 degrés et on le pèse; on le transforme ensuite par l'acide sulfurique, en sulfate et en acide niobique insoluble, que l'on lave, que l'on calcine et dont on peut déterminer le poids.

S'il ne s'agit pas d'une analyse et que l'on veuille préparer des acides niobique et tantalique purs, après avoir séparé aussi bien que possible les deux fluosels, on les soumettra à de nouvelles cristallisations.

SÉPARATION DES ACIDES NIOBIQUE ET TITANIQUE.

L'acide titanique est très fréquemment associé à l'acide niobique dans les minéraux. Ces deux acides entrent dans la composition de l'æschynite et de l'euxénite en proportions presque équivalentes; les pyrochlores de Midsk, Brewig et Frederikswärn renferment normalement de l'acide titanique. Il y a plus: en étudiant les fluosels obtenus avec les acides retirés des niobites et tantalites, M. Marignac a observé la production d'une petite quantité d'un fluosel moins soluble que le fluoxyniobate potassique et qu'il a pu reconnaître pour du fluotitanate de potasse. Les niobites et tantalites renferment donc constamment de petites quantités d'acide titanique.

La difficulté que présente la séparation de ces deux acides est telle, que nous ne connaissons pas encore de méthode certaine pour effectuer un dosage rigoureux de l'un et de l'autre, et la présence de petites quantités d'acide titanique dans les acides métalliques extraits de certains minéraux, en modifiant leurs propriétés, suffit pour en altérer les réactions au point que l'acide niobique a pu être méconnu et que l'on a cru à l'existence d'acides nouveaux. C'est ainsi que M. Nordenskjöld avait cru reconnaître, dans les acides retirés de l'euxénite, un acide nouveau, l'acide *euxénitique*. L'acide *ilménique*, dont M. Hermann avait supposé l'existence dans l'æschynite (*Journ. für prakt. Chemie*, XCIX, p. 279), n'est, suivant M. Marignac, qu'un mélange des acides niobique et titanique.

Si les acides niobique et titanique présentent quelques propriétés distinctes sur lesquelles on serait en droit de compter pour effectuer une séparation au moins très approchée, ces acides s'entraînent mutuellement lorsque, se trouvant en présence, on engage l'un d'eux dans une combinaison insoluble.

Pour séparer ces deux acides ou les acides tantalique et titanique, H. Rose s'appuyait sur ce que, lorsque l'on reprend par l'eau froide le produit de l'attaque d'un minéral par le bisulfate potassique, l'acide titanique se dissout seul et l'acide niobique reste insoluble. Hermann employait l'eau chaude, ce qui rend l'opération plus prompte, mais tout aussi incertaine.

Si l'on dissout en effet séparément ces acides hydratés dans l'acide sulfurique, que l'on ajoute de l'eau et que l'on porte à l'ébullition, on voit que la solution

d'acide titanique ne se trouble que lorsqu'on a étendu l'acide sulfurique de cinq à six fois son poids d'eau; tandis que la dissolution niobique se trouble avant qu'on ait ajouté un poids d'eau égal à celui de l'acide sulfurique. Mais, si l'on mélange ces deux dissolutions sulfuriques, le liquide ne se troublera plus par l'ébullition que lorsqu'on l'étendra de 5 à 6 parties d'eau. Le mélange des deux acides se comporte donc comme l'acide titanique seul, et le précipité obtenu à l'ébullition renferme ces deux acides (Marignac, *Ann. de chim. et de phys.*, 4e sér., XIII, p. 7 : *Essais sur la séparation de l'acide niobique et de l'acide titanique.* — Analyse de l'æschynite).

Lorsqu'on fond l'acide titanique avec du carbonate de potasse, et que l'on reprend par l'eau bouillante, la majeure partie de l'acide reste à l'état de titanate acide insoluble, 1 pour 100 environ reste en dissolution. L'acide niobique traité de la même façon donne un produit complètement soluble dans l'eau, si la calcination a été maintenue assez longtemps et à une température assez élevée. Mais, si l'on traite ainsi un mélange renfermant 20 pour 100 d'acide titanique, la plus grande partie de celui-ci se dissout avec l'acide niobique, et le résidu insoluble (6 pour 100) retient encore de l'acide niobique.

On obtient un résultat analogue en fondant le mélange des deux acides avec du carbonate de soude. Si l'un des deux acides domine dans le mélange, il entraîne la majeure partie de l'autre dans sa combinaison, insoluble si c'est l'acide titanique, soluble si c'est l'acide niobique qui prédomine. M. Marignac a fondé sur cette réaction, non une méthode de séparation, mais un procédé de dosage approximatif de ces deux acides.

En fondant 0gr,5 d'un mélange déterminé d'acide niobique et d'acide titanique avec 5 parties de carbonate de soude dans un creuset de platine, pesant le résidu du traitement par l'eau, et déterminant le poids de l'acide entre ces dissolutions, M. Marignac a pu dresser une table donnant le poids d'acide niobique contenu dans 100 parties d'un mélange, connaissant le poids de l'acide dissous dans 100 parties du mélange analysé. Cette table permettra de déterminer la teneur en acide niobique toutes les fois que, dans un mélange de cet acide avec l'acide titanique, il entrera pour une proportion comprise entre 30 et 75 pour 100, et l'erreur commise atteindra rarement 5 pour 100.

Une méthode qui permet de déterminer avec une plus grande approximation les proportions relatives des acides niobique et titanique dans un mélange est fondée sur la réduction de l'acide titanique à l'état de sesquioxyde de titane et la détermination de ce dernier au moyen d'une dissolution titrée de permanganate de potasse. Comme l'acide niobique est susceptible lui-même de réduction, cette méthode exige quelques précautions.

Il faut opérer la réduction de l'acide titanique après l'avoir fondu avec du fluorure de potassium, puis dissous dans l'acide chlorhydrique. La réduction de l'acide titanique s'effectue normalement, tandis que celle de l'acide niobique est empêchée si la liqueur est suffisamment étendue.

On fait fondre dans un creuset de platine 0gr,5 d'acide métallique avec 1gr,5 de fluorhydrate de fluorure de potassium. On chauffe doucement tout d'abord pour éliminer l'excès d'acide fluorhydrique, puis on porte rapidement à une température plus élevée. Les acides se dissolvent alors très vite; après refroidis-

sement, on ajoute dans le creuset 250 centimètres cubes d'acide d'une densité de 1,015, et l'on fait digérer à chaud. On recueille cette dissolution dans un ballon, et, lorsqu'elle est froide, on y plonge un barreau cylindrique de zinc distillé. On ferme avec un bouchon, et par un tube de dégagement on laisse l'hydrogène se dégager sous l'eau.

Au bout de vingt-quatre heures, on ouvre le ballon, on enlève le barreau de zinc, et l'on procède au titrage par le permanganate.

Si l'acide niobique domine dans le mélange, il paraît convenable d'employer un acide chlorhydrique de 1,01 de densité. Il est préférable de recourir à un acide de densité 1,02 lorsque l'on a à rechercher la présence d'une petite quantité d'acide niobique dans l'acide titanique. Mais ce mode de dosage ne sera jamais qu'approximatif.

Pour séparer les acides niobique et titanique, lorsqu'on opère sur d'assez grandes quantités de matières non pesées, le mieux est donc de les transformer en fluosels potassiques. Le fluotitanate est beaucoup moins soluble que le fluoxyniobate, et par des cristallisations successives, en sacrifiant chaque fois une petite quantité de matière, on obtiendra des fluosels purs.

L'attaque au chlore du mélange des acides niobique et titanique calcinés avec du carbonate de soude et du charbon sera très convenable à appliquer dans ce cas. Le chlorure de titane beaucoup plus volatil que le chlorure de niobium, est ainsi facilement éliminé.

RECHERCHE DES BASES ET DE LA ZIRCONE.

Si l'attaque du minéral a été faite par le bisulfate de potasse, les bases, sauf une petite quantité de fer retenue par les acides métalliques, seront séparées dans la liqueur sulfurique par les méthodes connues.

Dans le cas où le minéral aurait été attaqué par le fluorure de potassium, le fer, la chaux, la magnésie, les oxydes de cérium et d'yttrium et la thorine se trouveraient à l'état de fluosels insolubles, tandis que les acides métalliques sont entrés en dissolution à l'état de fluosels solubles.

Les fluorures terreux, soigneusement lavés, seront décomposés par l'acide sulfurique concentré, et c'est dans cette dissolution que l'on procédera à la séparation des bases.

Quelques minéraux niobifères ou tantalifères, la wöhlérite et le pyrochlore par exemple, contiennent de petites quantités de zircone qui pourraient facilement passer inaperçues.

Si le minéral a été attaqué par le bisulfate de potasse, on retrouvera une petite fraction de la zircone avec les bases dans la liqueur acide obtenue en reprenant par l'eau le bisulfate alcalin. Les acides niobique et tantalique impurs en retiennent une autre fraction, et si l'on fait fondre ces acides impurs avec un mélange de soufre et de carbonate de soude pour enlever le fer, l'étain et le tungstène, et qu'on fasse fondre de nouveau les acides avec du bisulfate de potasse, on retrouvera cette zircone dans la liqueur acide (Chandler).

Si le minéral avait été attaqué par le fluorhydrate de fluorure de potassium,

la zircone resterait en majeure partie mélangée aux fluorures basiques à l'état de fluozirconate de potasse peu soluble à froid. Si la proportion de zircone était un peu notable, c'est avec les fluosels du niobium et du tantale qu'il faudrait rechercher au contraire de petites quantités de fluozirconate potassique. Ce sel exige 71 parties d'eau pour se dissoudre à +15 degrés, 4 parties à la température de 100 degrés.

MINÉRAUX DU NIOBIUM ET DU TANTALE.

Les acides niobique et tantalique sont presque constamment associés dans leurs minéraux. Nous partagerons ces derniers en six groupes.

I. Les *Niobites* et *Tantalites*. Niobates et tantalates de protoxyde de fer et de manganèse.

II. Les *Pyrochlores*. Niobates de chaux avec fluor, dont quelques variétés renferment accessoirement de l'acide titanique et de la thorine.

III. Les *Yttrotantalites* et la *Fergusonite*.

IV. La *Samarskite*.

V. La *Wöhlérite*, silico-zircono-niobate de chaux.

VI. L'*Euxénite* et l'*Æschynite*, où l'acide niobique est associé à l'acide titanique.

Si l'on cherche à mettre en évidence dans ces minéraux toujours fort complexes les produits dominants, on trouvera que ce sont des niobates ou tantalates renfermant pour 1 équivalent d'acide 1, 2 ou 3 équivalents de base (Rammelsberg) :

$$MO \left\{ \begin{matrix} Nb^2O^5 \\ Ta^2O^5 \end{matrix} \right\} \text{Niobites et tantalites. — Tapiolite.}$$

$$\left. \begin{matrix} MO, \ Nb^2O^5 \\ 2MO, \ Nb^2O^5 \end{matrix} \right\} \text{Pyrochlores.}$$

$$2MO \left\{ \begin{matrix} Nb^2O^5 \\ Ta^2O^5 \end{matrix} \right\} \text{Yttrotantalites.}$$

$$2MO \left\{ \begin{matrix} Nb^2O^5 \\ Ta^2O^5 \end{matrix} \right\} \text{Samarskite.}$$

$$3MO \left\{ \begin{matrix} Nb^2O^5 \\ Ta^2O^5 \end{matrix} \right\} \text{Fergusonite.}$$

Dans l'*euxénite* et l'*æschynite*, ces niobates ou tantalates monobasiques sont associés à un titanate monobasique.

I. — NIOBITES ET TANTALITES.

Dans les niobites ou colombites et les tantalites, les protoxydes de fer et de

manganèse sont combinés aux acides niobique et tantalique, qui s'y remplacent isomorphiquement en toutes proportions. Leur formule générale est :

$$\left.\begin{matrix} FeO \\ MnO \end{matrix}\right\} \begin{matrix} m\,Nb^2O^5 \\ n\,Ta^2O^5 \end{matrix}$$

et les limites extrêmes de composition seront :

	Niobite.			Tantalite.	
Nb^2O^5........	134	78,8	Ta^2O^5........	212	85,5
FeO.........	36	21,2	FeO.........	36	14,5
	170	100,0		248	100,0

Ces minéraux renferment incidemment les acides titanique, stannique et tungstique, et de la zircone.

Lorsque l'acide niobique domine, ces minéraux portent le nom de *niobites ;* on les appelle *tantalites* lorsque c'est au contraire l'acide tantalique qui prédomine.

Les plus anciennes analyses de niobites et de tantalites (1) ont été publiées par Berzelius, par H. Rose ou par ses élèves (*Pogg. Ann.*, 1844, LXIII, p. 317 ; 1858, CV, p. 85 ; CXVIII, 1863, p. 339, 406). Mais la méthode de séparation des acides niobique et tantalique adoptée par H. Rose était fort imparfaite ; le plus souvent même la séparation n'a pas été faite. MM. Blomstrand et Marignac ont repris l'étude des combinaisons niobiques. M. Rammelsberg a publié en 1871 (*Pogg. Ann.*, CXLIV, p. 56) une étude assez étendue sur les tantalites de Suède.

Les densités des tantalites comme celles des niobites sont très variables d'un échantillon à un autre, et la densité de ces minéraux va en croissant assez régulièrement avec la proportion d'acide tantalique qu'ils renferment. Cependant on peut constater, entre les variations de la densité et celles de la teneur en acide tantalique, des irrégularités qui peuvent tenir à la difficulté et à l'incertitude du dosage de l'acide tantalique ; de plus, la présence d'une quantité variable d'acide stannique peut apporter une notable perturbation dans la densité normale de ces minéraux (Marignac).

	Densité.	Acide tantalique.
1. Colombite du Groenland.................	5,36	3,3
2. — de Acworth (New-Hampshire)...	5,65	15,8
3. — de la Vilate (près de Limoges)...	5,70	13,8
4. — de Bodenmais (*Dianite*)........	5,74	13,4
5. — de Bodenmais.................	5,92	27,1

(1) On trouvera ces analyses des niobites, tantalites et des autres minéraux niobifères, ainsi que leur description minéralogique, dans le *System of Mineralogy* de Dana, 5 édit., Londres, 1874, p. 512.

		Densité.	Acide tantalique.
6.	Colombite de Haddam	6,05	30,4
7.	— de Bodenmais	6,06	35,4
8.	— de Haddam	6,13	31,5
9.	Tantalite de Brodbo (Falun)	6,082	42,16
10.	— de Brodbo	6,311	49,64
11.	— de Brodbo	7,03	65,60
12.	— de Skogböli (Kimito)	7,232	63,58
13.	— de Skogböll	7,272	69,97
14.	— de Rosendal (Björkboda)	7,277	70,53
15.	— de Häkäsaari (Tammela)	7,384	76,34
16.	— de Limoges	7,58	73,14

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 11 (Marignac, *Ann. de chim. et de phys.*, 4[e] sér., VIII, p. 68). — 9, 10, 12, 13, 14 et 15 (Rammelsberg, *Pogg. Ann.*, CXLIV, p. 65). — 16 (Joly, *Ann. scientifiques de l'École normale*, VI, p. 136).

La méthode de séparation des acides niobique et tantalique fondée sur la différente solubilité de leurs fluosels a été appliquée à l'analyse des minéraux cités ci-dessus : les nombres sont donc comparables entre eux. M. Blomstrand, par une méthode différente, a analysé quelques colombites. Si l'on compare les densités des minéraux qu'il a examinés et les proportions d'acide tantalique obtenues, avec les nombres portés au tableau précédent, on voit qu'elles présentent des écarts notables, dus probablement à la méthode imparfaite de séparation :

	Densité.	Acide tantalique.
Colombite de Haddam	6,151	28,55
— de Bodenmais	5,75	22,79
— de Bodenmais	6,26	30,58

Les proportions d'acide tantalique obtenues sont trop faibles eu égard à la densité ; mais on observe bien encore ici une progression relative entre la densité et la teneur en acide tantalique.

Niobites ou colombites. — Lorsque la proportion d'acide tantalique est, dans un minéral, inférieure à 40 pour 100, on désigne ce minéral sous le nom de *niobite* ou *colombite*.

La niobite se rencontre en beaux cristaux isolés ou en groupes de cristaux opaques, d'un noir métallique, dans la cryolithe, à Evigtok (Groenland). La niobite du Groenland est la variété la plus pure, c'est elle qui contient la proportion la plus faible d'acide tantalique. Cet acide y a été signalé par MM. Blomstrand et Marignac ; mais, par des méthodes de séparation des deux acides aussi imparfaites que celle qu'employait H. Rose, il eût été difficile d'accuser la présence de l'acide tantalique.

La niobite cristallise en prismes orthorhombiques. Pour des cristaux du

Groenland (fig. 6) (1), M. Descloizeaux (*Ann. des mines*, VIII, p. 386) a mesuré les angles suivants :

mm..............	100° 40′
$h^1 m$	140°
$h^1 e^{1/2}$	118° 20′
$e^{1/2} p$.............	151° 36′

Le rapport d'un des côtés de la base rhombe à la hauteur est

$$\frac{b}{h} = \frac{1000}{675,69}.$$

Les angles sont sujets d'ailleurs, lorsqu'on passe d'une variété à une autre, à de légères variations.

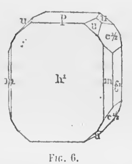


FIG. 6.

La niobite se rencontre encore dans des granites ou pegmatites à Rabenstein, près de Bodenmais (Bavière) ; de là le nom de *baiérine* sous lequel ce minéral a été quelquefois désigné. C'est la niobite du Bodenmais que H. Rose a particulièrement étudiée.

Les niobites de Miask (Ilmen), dans l'Oural, ont été étudiées par M. Hermann.

M. Damour a signalé la présence de la niobite à Chanteloube, près de Limoges.

Mais c'est dans l'Amérique du Nord que se trouvent les gisements les plus importants de niobite. Les cristaux le plus anciennement connus sont ceux de Haddam (Connecticut). Ils sont remarquables par leurs belles irisations superficielles.

C'est la Colombie qui a fourni jusqu'ici en plus grande abondance les minéraux niobifères et les plus gros cristaux de *colombite* ou niobite. On en a trouvé qui pesaient depuis 1/2 jusqu'à 7 kilogrammes. Il y a quelques années, on en a découvert un gisement important dans les mines de mica du comté Mitchel

(1) Les figures 6, 7, 8 et 9, sont extraites du *Manuel de minéralogie* de M. Descloizeaux, t. II, planches LX, LXI et LXII ; Paris, Dunod.

et dans le comté Yancey, près de Burnsville (Caroline du Nord). Les cristaux sont le plus souvent comprimés ou tordus, ou la matière se trouve en masses irrégulières, pesant de 5 à 100 grammes.

Les analyses de niobites faites antérieurement aux recherches de MM. Marignac et Blomstrand n'indiquent pas la séparation des acides niobique et tantalique :

	I.	II.	III.	IV.
Acide niobique (tantalifère)...	77,80	76,79	78,74	80,47
Bioxyde d'étain.......	0,17	0,60	»	»
Protoxyde de fer............	16,52	18,23	14,50	8,50
— de manganèse.....	4,95	3,14	7,17	6,09
Chaux....................	»	»	»	»
Oxyde de cuivre............	0,93	0,48	»	»
Yttria.....................	»	»	»	2,00
Magnésie..................	»	»	»	2,44
Protoxyde d'urane..........	»	»	»	0,50
	99,83	99,24	100,41	100,000

I. Analyse par Œsten. Niobite du Groenland. D = 5,375.
II. Analyse par Chandler. Niobite de Middleton (Connecticut). D = 5,58.
III. Analyse par M. Damour. Niobite de Chanteloube (Limoges). D = 5,72.
IV. Analyse par M. Hermann. Niobite de Miask (Oural). D = 5,4 à 5,7.

Nous avons indiqué ci-dessus, d'après MM. Marignac et Blomstrand, les teneurs en acides niobique et tantalique de différentes niobites étudiées par eux.

Les niobites de la Caroline du Nord ont été examinées par M. Lawrence Smith (*Ann. de chim. et phys.*, 5e sér., XII, p. 255). Par leur faible densité, elles se rapprochent des variétés les plus pures du Groenland, et doivent par conséquent ne renfermer que peu d'acide tantalique. M. L. Smith n'a pas essayé de s'assurer de la présence de ce dernier acide.

La densité prise sur des cristaux ou sur des masses irrégulières a été trouvée égale :

Pour les cristaux, à...........	5,562
Pour les masses.	5,485

La niobite en masses accuse à l'analyse une très forte proportion de protoxyde de manganèse :

	Masses.	Cristaux.
Acide niobique....................	80,82	80,06
Acide tungstique et stannique.......	1,02	1,21
Protoxyde de fer..................	8,73	14,14
— de manganèse...........	8,60	5,21
Oxyde de cuivre....................	traces	»
	99,17	100,62

On a trouvé de petits cristaux aciculaires de niobite dans le comté d'el Paso (Colorado). — La densité, prise sur une faible quantité de matière par M. L. Smith, est égale à 5,15. Une analyse approximative a donné :

Acide niobique	79,61
Protoxyde de fer	14,14
Protoxyde de manganèse	4,61
Perte au feu	0,50
	98,86

Tantalites. — La tantalite est isomorphe de la niobite; comme cette dernière, elle cristallise en prismes rhomboïdaux droits.

Les angles des tantalites diffèrent peu de ceux des niobites. Les faces dominantes sont (fig. 7) m, p, g^1, g^3, $b^{1/2}$, $b^{3/4}$, b^1, $e^{1/9}$, $h^{1/5}$.

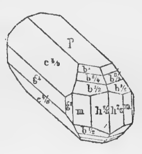


FIG. 7.

Les cristaux sont d'un beau noir métallique, opaques. Ils se rencontrent dans les granites. Les variétés le plus anciennement connues sont celles de Finlande, à Kimito ; celles de Suède, à Brodbo et aux environs de Fahlun.

M. Damour a découvert la tantalite à Chanteloube, près de Limoges, dans la pegmatite, où les cristaux sont associés à l'émeraude.

A Ildefonso (Espagne), on trouve une tantalite qui a été désignée sous le nom d'*ildefonsite*.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Acide tantalique	76,34	70,53	69,97	63,58	49,64	42,15
— niobique	7,54	13,14 }	12,26	19,24	29,27	40,21
— titanique	.....	..... }		»	»	»
— stannique	0,70	0,82	2,94	1,70	2,49	0,18
Protoxyde de fer	13,90	14,30	»	9,19	13,77	16,00
Protoxyde de manganèse	1,42	1,20	»	5,97	2,88	1,07
	99,90	99,99		99,68	99,05	99,61

I. Tantalite de Härkäsaari (Tammela). D = 7,384.
II. Tantalite de Rosendal (Björkboda). D = 7,277.
III. Tantalite de Skogböll (Kimito). D = 7,272.
IV. Tantalite de Skogböll. D = 7,232.
V. Tantalite de Brodbo. D = 6,311.
VI. Tantalite de Brodbo. D = 6,082 (Rammelsberg).

	VII.	VIII.	IX.
Acide tantalique	65,60 }	82,98	73,14
— niobique	10,88 }		6,63
— tungstique	»	»	traces
— stannique	6,10	1,21	2,85
Zircone	»	»	0,85
Protoxyde de fer	8,95	14,62	14,97
Protoxyde de manganèse	6,61	traces	1,56
Silice	»	0,42	»
	98,14	99,23	100,00

VII. Tantalite de Suède. D = 7,03 (Marignac).
VIII. Tantalite de Limoges. D = 7,640-7,651 (Damour, *Annales des mines*, XIII, 1840).
IX. Tantalite de Limoges. D = 7,58 (A. Joly).

Tapiolite. — A. Nordenskjöld a désigné sous ce nom un minéral tantalifère d'un noir pur, très brillant, trouvé dans le granite de Sukkula (Tammela) et cristallisé dans le système quadratique.

Octaèdres avec des angles terminaux et latéraux de 123° 6′, et 84° 56′, qui sont sensiblement ceux du rutile.

	I.	II.	III.	Oxygène.	
Acide tantalique	83,19	83,06	73,91	13,23	16,77
— niobique			11,22	3,35	
— stannique	0,82	1,07	0,48	0,10	
Oxyde de fer	15,77	15,78	14,47	3,21	3,39
— de manganèse			0,81	0,18	

I. Moyennes de deux analyses de Arppe. D = 7,35.
II. Analyse de A. Nordenskjöld. D = 7,37.
III. Analyse de M. Rammelsberg. D = 7,496.

Le rapport de l'oxygène de la base à l'oxygène de l'acide est celui de 1 à 5, comme dans les tantalites.

La tapiolite, si les mesures de Nordenskjöld sont exactes, serait un cas de dimorphisme de la niobite : elle serait isomorphe du rutile de la cassitérite.

Indépendamment des minéraux étudiés ci-dessus, et qui sont, à proprement parler, des minéraux niobifères et tantalifères, on peut accuser dans d'autres substances minérales, la présence des acides niobique et tantalique.

Wöhler a signalé le premier la présence de petites quantités de ces deux acides dans le wolfram. M. Marignac a analysé (*Ann. de chim. et de phys.*, 4e sér., VIII, p. 70) un résidu de traitement du wolfram de Zinnwald et de Schlackenwald qui lui avait été remis par Wöhler. Il a trouvé, indépendamment d'une assez forte proportion de silice :

Acide niobique	76,3
— tantalique	17,3
— titanique	5,4

La cassitérite renferme souvent des acides niobique et tantalique. Dans un minerai de Finbo, Berzelius a trouvé :

Acide tantalique..............	12,22
— stannique..............	83,65

De même des tantalites peuvent contenir des proportions relativement élevées d'acide stannique. Berzelius en a trouvé dans des tantalites de Brodbo (I) et de Finbo (II) :

	I.		II.
Acides tantalique (et niobique)....	68,22	66,34	66,99
— stannique..............	8,26	8,40	16,75
— tungstique..............	6,19	6,12	»

Ce fait avait conduit Berzelius à attribuer à l'acide tantalique la même formule TaO^2 qu'au bioxyde d'étain SnO^2. Mais il est probable qu'il y a là des mélanges accidentels, des inclusions étrangères; et en effet, en attaquant par le bisulfate de potasse 170 grammes d'une colombite de Haddam qui paraissait très pure, M. Marignac a obtenu par lévigation, et après trois attaques successives, un résidu pesant 11 grammes environ et formé d'une matière grenue dont la densité s'élevait à 6,75. Par fusion avec du soufre et du carbonate de soude on en retira 8gr,2 d'acide stannique; le reste était un mélange d'acide niobique, d'acide tantalique et d'acide stannique. L'acide stannique n'est donc point réparti uniformément dans la masse, mais bien disséminé à l'état de mélange. Il est probable qu'il en est de même de l'acide titanique, qui se rencontre dans toutes les niobites.

Dans un minerai d'étain de Montebra (Creuse), le colonel H. Caron a signalé la présence du niobium et du tantale (*Comptes rendus* (1865), LXI, p. 1064). Le minerai a été fondu avec un mélange de carbonate de soude et de charbon. Au-dessus du culot d'étain se trouvait une scorie renfermant l'acide niobique, que l'on put isoler par un traitement à l'acide fluorhydrique et à l'acide sulfurique. La teneur du minéral en acide niobique et tantalique réunis variait de 2 à 5 pour 100.

M. Carnot a signalé la présence d'acide tantalique (1,05 pour 100) dans une substance trouvée à Meymac (Corrèze), et qui est constituée principalement par un hydrate de l'acide tungstique ($WoO^3,2HO$) associé à de l'oxyde de fer hydraté. Cette substance, la *meymacite*, est un produit d'altération de la schéalite, et semble indiquer dans cette substance la présence de petites quantités d'acide tantalique.

II. — Pyrochlores.

Le pyrochlore se rencontre sous forme d'octaèdres réguliers (fig. 8) à Miask, Brewig, Fredrikswärn et Kaiserstuhl. C'est un niobate de chaux renfermant en outre des oxydes de cérium, de lanthane, de fer, de la magnésie, des alcalis et du fluor.

Les cristaux bruns, ou d'un rouge foncé, deviennent verts lorsqu'on les chauffe.

La plupart des variétés de pyrochlore sont attaquables par l'acide sulfurique bouillant.

Les pyrochlores de Miask et de Brewig renferment de l'acide titanique et de la thorine, celui de Fredrikswärn de l'acide titanique.

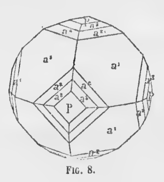


FIG. 8.

Les cristaux de Kaiserstuhl ne contiennent ni acide titanique ni thorine, d'après les analyses de Knop et Rammelsberg.

L'acide tantalique ne se rencontre dans aucune variété de pyrochlore.

Les analyses de ce minéral ont été reprises par M. Rammelsberg (*Pogg. Ann.*, CXLIV, p. 191, CL, p. 198). On peut distinguer quatre variétés :

1° Pyrochlore de Miask.
2° Pyrochlore de Brewig.
3° Pyrochlore de Fredrikswärn.
4° Pyrochlore de Kaiserstuhl.

	I.	II.	III.	IV.
Acide niobique	53,19	58,27	47,13	62,18
— titanique	10,47	5,38	13,52	»
Thorine	7,56	4,96	»	»
Oxyde de cérium	7,00	5,50	7,30	6,69
Lanthane	»	»	»	3,00
Chaux	14,21	10,93	15,94	16,00
Magnésie	0,22	»	0,19	»
Protoxyde d'urane	»	5,53	»	»
— de fer	1,84	»	10,03	1,80
— de manganèse	»	»		0,40
Sodium	3,71	3,94	3,12	5,58
Fluor	(3,06)	3,75	2,90	(6,32)
Perte au feu	0,07	1,53	1,39	»
Potassium	»	»	»	4,23
	101,33	101,16	101,52	106,20

I. Pyrochlore de Miask. D = 4,35-4,367.
II. Pyrochlore de Brewig. D = 4,22.
III. Pyrochlore de Fredrikswärn. D = 4,228.
IV. Pyrochlore de Kaiserstuhl. D = 4,563.

Ces analyses de Rammelsberg peuvent être, suivant le savant chimiste, rapportées aux formules ci-dessous.

Pour les pyrochlores de Miask et Brewig :

$$\left\{\begin{array}{l} m(MO,Nb^2O^5, \\ n[MO(Ti,Th)O^2], \\ pNaFl, \end{array}\right. \quad m:n:p = 5:4:4.$$

Pour le pyrochlore de Fredrikswärn :

$$\begin{array}{l} 2MO,Nb^2O^5, \\ MO,TiO^2, \\ NaFl. \end{array}$$

Enfin, pour le pyrochlore de Fredrikswärn et pour le pyrochlore de Kaiserstuhl :

$$\left\{\begin{array}{l} 3(2MO,Nb^2O^5), \\ 5NaFl. \end{array}\right.$$

Outre qu'il semble bien difficile de faire la part des inclusions étrangères (et nous savons aujourd'hui par l'étude microscopique d'un grand nombre de minéraux, qu'il existe peu de substances qui en soient exemptes), l'isomorphisme des titanate et niobate de chaux et du fluorure de sodium est bien difficile à admettre.

En effet, la *perowskite* CaO,TiO^2 ne cristallise pas dans le système régulier ; elle appartient au système quadratique, et les niobates CaO,Nb^2O^5 et $2CaO,Nb^2O^5$, précédemment étudiés, cristallisent en prismes rhombiques, la forme du niobate bibasique différant peu de celle de la niobite, très voisine elle-même d'un prisme carré.

Le pyrochlore ne serait-il pas une combinaison d'un niobate de chaux avec le fluorure de calcium ? Cette hypothèse s'appuie sur l'observation suivante :

En maintenant pendant quelques heures du fluorure de calcium fondu en présence d'acide niobique, on constate la production de niobate de chaux, d'un oxyfluorure niobique en trémies non cubiques, et enfin de cristaux octaédriques d'un beau jaune d'ambre, principalement au fond et contre les parois du creuset. En attaquant la masse, grossièrement concassée, par l'acide sulfurique, à une température inférieure à la température d'ébullition, on enlève le fluorure de calcium en excès ; lavant à l'eau bouillante et triant à la pince, on peut séparer les cristaux octaédriques, légèrement attaqués à la surface, et qui constituent probablement le pyrochlore. En raison des difficultés que l'on éprouverait à sépaerr les cristaux du fluorure en excès sans les altérer profondément et de la petite quantité de matière que l'on peut se procurer ainsi, on n'a pu faire de ces cristaux une analyse détaillée (A. Joly).

Hatchetolite. — En octaèdres réguliers avec les faces du cube et du trapé-

zoèdre a^1 dans un feldspath désagrégé, en relation avec la samarskite de la Caroline du Nord.

Dureté........	5
Densité.......	4,851, 4,785, 4,794.

Cette densité est supérieure à celle du pyrochlore (4,25) et inférieure à celle du microlite (5,484 d'après Shepard et Hayes).

Brun jaunâtre, opalescence grisâtre. Devient opaque et d'un jaune verdâtré après calcination au rouge; éclat résineux. Cassure subconchoïdale.

	I.	II.	III.
Acide niobique..................	66,01	67,86	67,25
Acides tungstique et stannique....	0,75	0,60	0,91
Oxyde d'uranium................	15,20	15,63	16,01
Chaux..........................	7,72	7,09	7,11
Yttria et oxyde de cérium.........	2,00	0,86	0,64
Oxyde ferreux...................	2,08	2,51	2,12
Potasse.........................	0,50	1,21	indéterminé
Eau (perte au feu)..............	5,16	4,42	5,02
Plomb..........................	traces	»	»
	99,42	100,18	99,06

La hatchetolite se distingue du pyrochlore, dont elle a la forme cristalline, par la prédominance de l'oxyde d'urane (L. Smith).

Microlite. — Shepard a décrit sous ce nom un minéral cristallisé en petits octaèdres réguliers, trouvé à Chesterfield (Massachusetts). Couleur jaune clair.

$$D = 5,485, \quad 5,562, \quad 5,405.$$

La nature de ce minéral n'est pas exactement connue.

	I.	II.
Acide niobique ou tantalique.	75,70	79,60
— stannique...........	»	0,70
— tungstique........... }		
Yttria...................... }	7,42	»
Oxyde d'urane.............. }		
Chaux......................	14,84	10,87
Oxyde de plomb............	»	1,60
Sesquioxyde d'urane........ }	»	2,31
— de manganèse....... }	»	
— de fer.............	»	0,99
Eau.......................	2,04	»
	100,00	95,97

I. Shepard.
II. Hayes.

Hayes avait rapproché cette espèce minérale du pyrochlore ; mais le microlite se distingue par une densité plus élevée, et surtout par une plus forte proportion d'acide métallique, ce qui paraît accuser la présence de l'acide tantalique.

III. — Yttrotantalite, Fergusonite.

Les yttrotantalites sont des tantalates d'yttria découverts par Berzelius, et dans lesquels on a signalé la présence de l'acide niobique en quantités beaucoup plus faibles (Blomstrand).

Peu d'échantillons sont bien nettement cristallisés ; cependant on peut, d'après leurs formes cristallines et leur composition, les rapporter à deux types :

1° Les *Yttrotantalites* proprement dites.
2° La *Fergusonite* et ses variétés (*tyrite, bragite*).

Yttrotantalites. — Les yttrotantalites se rencontrent rarement en cristaux mesurables, à Ytterby et quelques autres localités de la Suède. Les quelques cristaux mesurés paraissent se rapporter à un prisme rhomboïdal droit. D'après Nordenskjöld (*Pogg. Ann.*, III, p. 278), qui a mesuré de très petits cristaux au moyen d'un goniomètre oculaire adapté à un microscope de Nachet, ces cristaux auraient des angles très voisins de ceux de la niobite.

L'yttrotantalite est noire, brune ou jaune. La *hjelmite* est une variété d'yttrotantalite, moins riche en yttria, mais renfermant une assez forte proportion d'oxyde manganeux.

	I.	II.
Acide niobique	13,15	16,35
— tantalique	49,36	54,52
— tungstique	2,52	0,28
— stannique	1,19	4,60
Yttria	11,23	1,81
Erbine	7,16	
Oxyde de cérium	2,37	0,48
Magnésie	»	0,45
Chaux	6,12	4,05
Protoxyde de fer	4,06	2,41
— de manganèse	»	5,68
— d'urane	1,72	4,57
	98,88	99,71

I. Moyennes de deux analyses d'yttrotantalite noire. D = 5,425. Perte au feu, 5,31 à 7,31. Analyse faite sur la matière calcinée (Rammelsberg).
II. Hjelmite de Korarfvet. D = 6,77 (Rammelsberg).

La composition de l'yttrotantalite supposée anhydre serait représentée, suivant Rammelsberg, par la formule

$$m(2MO,Ta^2O^5) + n(2MO,Nb^2O^5).$$

Nordenskjöld (*Pogg. Ann.*), qui a examiné le premier la variété nommée *hjelmite*, lui attribue une densité de 5,82 ; les bases dominantes sont les protoxydes d'urane et de fer et l'yttria ; l'eau y entre pour 3,26 pour 100 ; acides niobique et tantalique, 62,42 ; acides stannique et tungstique, 6,56.

Rammelsberg, d'après l'analyse citée ci-dessus, lui attribue la formule

$$4MO,3[(Nb^2,Ta^2)O^5] + 4HO.$$

Mais la hjelmite ne paraît pas avoir une composition constante.

M. A. Joly a analysé divers échantillons de cette substance, prélevés sur de volumineux fragments compacts ; ils ont présenté des densités variables de 6,40 à 6,76, sans qu'on puisse affirmer, d'après les analyses de quelques échantillons très riches en acide tantalique, que la densité ne s'élève pas au-dessus de ce dernier nombre.

Les analyses complètes ne présentant qu'un intérêt très minime, il suffira d'indiquer les teneurs extrêmes en acides métalliques et en eau :

	I.	II.	
Acide tantalique	66,04 (avec l'acide niobique)	65,99	74,02 (tantalique + niobique)
— niobique		8,03	
— stannique	8,53	9,46 (stannique + tungstique)	
— tungstique	0,85		
Eau	1,12	0,82	

Cette matière présente plutôt les caractères d'un mélange à proportions variables d'une tantalite et d'une yttrotantalite, dont elle renferme tous les principes constituants. On n'y a trouvé ni acide titanique ni zircone.

Rogersite. — Niobate d'yttria hydraté, trouvé par M. Lawrence Smith sur quelques échantillons de samarskite de l'Amérique du Nord, sous forme d'une croûte blanche qui, à la loupe, offre une structure mamelonnée et quelquefois perlée. D = 3,313.

Deux analyses approximatives, effectuées sur de très petits fragments soigneusement triés, ont donné :

Acide niobique	18,10	20,21
Yttria	60,12	indéterminée
Eau	17,41	16,34

C'est le premier niobate que l'on ait trouvé renfermant une si forte proportion d'eau.

Fergusonite. — La fergusonite se rencontre à Ytterby, en Suède, et au Groenland.

Les cristaux, le plus souvent imparfaits, doivent être rapportés au système du prisme droit à base carrée. — Ils sont d'un brun noir et présentent l'aspect résineux.

La fergusonite est infusible et inattaquable par les acides.

	I.	II.	III.	IV.
Acide tantalique	6,40	28,50	44,90	46,78
— niobique	45,13	29,66		15,52
— tungstique	0,15	»	»	»
— stannique	0,48	»	»	»
Alumine	»	»	5,65	»
Yttria	25,25	25,77	29,72	31,02
Erbine	9,96	8,70	»	1,85
Oxyde de cérium	2,05	»	5,35	0,51
Chaux	0,61	4,40	0,81	»
Protoxyde de fer	0,74	0,76	6,25	1,65
— d'urane	2,62	2,24	3,03	1,68
Oxyde de lanthane	5,71	»	»	»
Eau	»	»	4,52	»
	96,10	100,03	100,23	99,01

I. Fergusonite du Groenland. D = 5,577. Perte au feu, 1,49 p. 100 (Rammelsberg).
II. Yttrotantalite jaune d'Ytterby. D = 4,774. Perte au feu, 5,12 (Rammelsberg).
III. Tyrite. Analyse par Forbes et Dahle. D = 5,30.
IV. Fergusonite de Gamle Korarfvet. D = 4,306. Perte au feu, 7,14 p. 100 (Rammelsberg).

	V.	VI.
Acide tantalique	»	2,13
— niobique	48,17	45.25
— stannique	0,47	0,87
Yttria	19,65	23,67
Erbine	12,30	14,56
Oxyde de cérium	5,99	3,48
Lanthane	3,74	
Chaux	2,50	2,42
Protoxyde de fer	1,58	»
— d'urane	6,53	8,51
	100,93	100,89

V. Tyrite de Helle, près Arendal. D = 4,767. Perte au feu, 4,88 (Rammelsberg).
VI. Bragite de Halle. D = 5,267. Perte au feu, 4,18 (Rammelsberg).

Fergusonite de l'Amérique du Nord. — La fergusonite a été rencontrée dans les carrières de granite de Rockport.

Éclat résineux ; dureté = 6 ; D = 5,681. — Les petits fragments chauffés au rouge offrent un phénomène d'incandescence très marqué et deviennent jaune verdâtre.

L'analyse donne :

Acide niobique (1)	48,75
Yttria	46,01
Oxyde de cérium	4,23
— de fer et d'uranium	0,25
Eau (perte au feu)	1,65
	100,89

(1) Cet acide renfermait-il de l'acide tantalique?

Ces nombres correspondent à la fergusonite du Groenland (Lawrence Smith, *Ann. de chim. et de phys.*, 5e sér., XII p. 263).

D'après M. Rammelsberg, la fergusonite serait représentée par la formule

$$m(3MO,Nb^2O^5) + n(3MO,Ta^2O^5).$$

renfermant accessoirement

$$MO,SnO^2 \text{ et } MO,WoO^3.$$

IV. — Samarskite.

Dans les samarskites, les acides niobique et tantalique sont associés à l'oxyde d'urane et à l'yttria.

Le minéral est d'un beau noir, à l'éclat métalloïde. Poussière brun rouge. La densité varie de 5,6 à 5,7.

Les cristaux de cette substance sont rares; ils dérivent d'un prisme rhomboïdal droit.

La samarskite a été découverte dans les monts Ilmen (Oural); plus récemment on en a trouvé un gîte assez abondant dans la Caroline du Nord.

	I.	II.	III.	IV.
Acide niobique	} 55,10	58,34	47,47 }	} 50,17
— tantalique				
— tungstique	0,48	»	1,36 }	
— stannique	0,26	»	0,50	0,63
Zircone	»	»	4,35	4,25
Oxyde d'urane	19,22	11,94	11,60	11,08
Thorine	»	»	6,05	5,55
Protoxyde de fer	15,05	14,30	11,02	10,55
— de manganèse	0,56	»	0,96	1,60
Yttria	4,91	8,80	12,61 }	} 15,90
Erbine	»	3,82	»	
Oxyde de cérium	»	4,33	3,31 }	
Chaux	8,44	»	0,73	0,45
Magnésie	0,26	»	0,14	0,04
Oxyde de cuivre	0,07	»	»	»
Eau	»	»	0,45	0,40
	96,35	101,53	100,55	100,80

I. Analyse par Chandler.
II. Samarskite de Miask, par Rammelsberg.
III. Samarskite de Miask, par Finkener (*Pogg. Ann.*, CXVIII, p. 479).
IV. Samarskite de Miask, par Stephans (*Pogg. Ann.*, CXVIII).

D'après Rammelsberg, la composition de la samarskite pourrait se représenter par la formule

$$3(2MO,Nb^2O^5),MO \left\{ \begin{array}{l} ZrO^2 \\ ThO^2 \end{array} \right.$$

Samarskite de l'Amérique du Nord. — Les échantillons de cette espèce minérale étaient fort rares lorsque, en 1873, les recherches de J. Wilcox, de Philadelphie, et du Rév. J. Grier Ralston, de Norristown, ont fait connaître les détails de son gisement dans l'Amérique du Nord. On la trouve dans la mine de mica de Wiseman, près de la rivière North-Toe, comté Mitchel, Caroline du Nord. On a pu en extraire d'une seule poche, en 1875, près de 400 kilogrammes.

Elle est engagée dans un granite dont les éléments constitutifs se présentent en larges masses.

Dureté............	5,5 à 6
Densité...........	5,72

Noir de jayet intense, large cassure conchoïdale, éclat vitreux. Très fragile, elle se casse comme l'obsidienne en fragments à bords tranchants.

La forme cristalline, rarement observable, a été étudiée et décrite par M. Ed. S. Dana (*American Journ. of Sciences and Arts*, p. 201, mars 1876).

	I.	II.	III.
Acide niobique............. }	55,13	54,96	37,20
— tantalique............ }			18,60
— tungstique et stannique.	0,31	0,16	0,08
Yttria (1)..................	14,49	12,84	14,45
Oxydes de cérium...........	4,24	5,17	4,25
— d'uranium............	10,96	9,91	12,46
— manganeux	1,53	0,91	0,75
— ferreux	11,74	14,02	10,90
Magnésie..................	traces	»	»
Chaux.............	»	»	0,55
Perte au feu....	0,72	0,52	1,12
Résidu insoluble d'oxyde de cérium..................	»	1,25	»
	99,12	99,74	100,36

I. Lawrence Smith.
II. Miss. Ellen Swallow.
III. Allen.

V. — Wöhlérite.

La wöhlérite a été découverte par Strecker dans une syénite zirconienne,

(1) Dans ces analyses, les oxydes sont rapportés aux types les plus communs, yttria et oxydes de cérium. Cependant l'étude chimique et spectroscopique des terres de la samarskite de la Caroline du Nord a amené, en 1872, la découverte de nouveaux métaux (L. Smith, Delafontaine, Marignac, Lecoq de Boisbaudran, Soret). On admet assez généralement l'existence du *samarium* caractérisé par un spectre décrit par M. Thalen, et dont les composés ont été étudiés à l'état de pureté par M. Cleve. Un autre métal, le *decipium*, encore mal connu, a été signalé par M. Delafontaine. L'oxyde de *mosandrum* de M. Lawrence Smith, devrait être identifié, d'après MM. Marignac et Delafontaine, à une des terres de l'yttria découvertes par Mosander, la *terbine*, dont l'existence, niée par MM. Berlin, Bahr et Bunsen et Cleve, se trouverait ainsi confirmée. Nous renvoyons, pour l'étude de ces bases, à l'article de M. Cleve : *Samarium, Decipium et Terbium*, tome X de l'*Encyclopédie chimique*, pages 145-152.

près de Brewig, en Norvège. C'est un minéral jaune, à l'éclat vitreux; la cassure est résineuse. La forme cristalline avait été rapportée tout d'abord par Dauber à un prisme rhomboïdal droit de 90° 16'. D'après une étude plus attentive des angles et des propriétés optiques qui en a été faite par M. Descloizeaux (*Ann. de chim. et de phys.*, 4e sér., XIII, p. 425), la forme cristalline doit être rapportée à un prisme rhomboïdal oblique.

Les faces dominantes sont $h^1, p, g^1, g^2, g^3, m, d^{1/2}, b^{1/2}, o^2, a^1, e^1$. On a pour les mesures des angles principaux :

mm en avant	90° 14'
mm sur g^1	89° 46'
pm postérieur	76° 29'
mg^1	134° 53'
a^1h^1	109° 56'

La densité est 3,41. L'acide chlorhydrique attaque le minéral avec mise en liberté de silice gélatineuse et d'acide niobique.

Scheerer, dans l'analyse qu'il avait publiée de la wöhlérite, désignait l'acide métallique associé à la silice comme acide tantalique. Mais cet acide jaunit à chaud, et, en présence du zinc et de l'acide chlorhydrique, donne une coloration bleue; ce ne peut être que de l'acide niobique.

Une autre analyse a été donnée par M. Hermann (*J. für prakt. Chem.*, XCV, p. 123). M. Rammelsberg (*Pogg. Ann.*, CL, p. 208) a publié des analyses plus récentes et n'a pas signalé la présence de l'acide tantalique.

	I.	II.	III.
Acide niobique	14,47	11,58	14,41
Silice	30,52	29,16	28,43
Zircone	15,17	12,72	19,63
Chaux	26,19	24,98	26,18
Magnésie	0,40	0,71	»
Protoxyde de fer	1,91	1,28	2,50
— de manganèse	1,55	1,52	
Soude	7,78	7,63	7,78
Eau	0,24	0,33	»
	98,33	99,91	98,98

I. Scheerer.
II. Hermann.
III. Rammelsberg (moyenne des analyses).

D'après les analyses de M. Rammelsberg, la composition de la wöhlérite pourrait être formulée ainsi :

$$\left.\begin{matrix}CaO\\NaO\end{matrix}\right\} Nb^2O^5,12\left[\left.\begin{matrix}CaO\\NaO\end{matrix}\right\} SiO^2,ZrO^2\right].$$

VI. — Euxénite et Æschynite.

Dans l'euxénite et l'æschynite, les acides métalliques sont les acides niobique

et titanique. Ces deux minéraux, dont les formes cristallines offrent une grande analogie, ne diffèrent probablement que par la nature et les proportions relatives des diverses bases.

Sous le nom d'*euxénite*, Scheerer a désigné un minéral qu'il a découvert à Jölster en Norvège, et qui se présente ordinairement en masses d'un noir brun, présentant l'éclat résineux. Les cristaux sont rares, ils appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit.

A Hitterö, Scheerer découvrit ultérieurement un minéral de composition très voisine, bien cristallisé, et qu'il décrivit sous le nom de *polykrase*.

L'analyse de l'euxénite présente de très grandes difficultés, à cause de la présence de l'acide titanique. On ne connaît pas, en effet, de mode de séparation précis de ces acides. M. Marignac (*Ann. de chim. et de phys.*, 4ᵉ sér., VIII, p. 71) a étudié les fluosels mixtes obtenus en attaquant au bisulfate de potasse l'euxénite de Norvège, et dissolvant les acides purifiés dans l'acide fluorhydrique en présence du fluorure de potassium. Par des cristallisations fractionnées, il a pu séparer du fluoxyniobate de potasse un sel moins soluble, le fluotitanate de la même base. Cette séparation ainsi effectuée ne peut être qu'imparfaite, mais elle a permis d'établir que l'euxénite ne contenait pas d'acide tantalique. Les acides de l'euxénite de Norvège contiendraient environ 1 équiv. d'acide niobique pour 3 d'acide titanique.

M. Rammelsberg (*Pogg. Ann.*, CL, p. 208) a repris l'analyse de quelques échantillons d'euxénite. Il a étudié également quelques échantillons bien cristallisés de *polykrase*, variété qui contient un peu d'acide tantalique.

La formule de l'euxénite serait représentée par le groupement

$$MO,Nb^2O^5 + nMO,TiO^2,$$

MO étant NaO, CaO, CeO.

Dans le polykrase viendrait s'ajouter accessoirement :

$$MO,Ta^2O^5.$$

	I.	II.	III.
Acide niobique	36,04	35,83	34,21
— titanique	21,73	24,33	20,52
Yttria	28,22	17,23	14,96
Erbine	3,49	9,39	7,48
Protoxyde de cérium	3,26	2,34	3,59
Chaux	»	»	1,39
Protoxyde de fer	1,42	3,61	3,33
— d'urane	4,91	8,86	12,42
Alcalis	»	»	0,84
	99,07	101,59	98,74

I. Euxénite de Alvö, près d'Arendal. D = 4,984 et 5,007. Perte au feu, 2,63 p. 100.
II. Euxénite de Mörefjär, près d'Arendal. D = 4,672. Perte au feu, 3,47 p. 100.
III. Euxénite de Eydland, près Lindesnäs. D = 5,058. Perte au feu, 24 p. 100.

Dans toutes ces analyses, faites par M. Rammelsberg, la composition est rapportée au minéral calciné.

Des analyses de l'euxénite avaient été faites antérieurement par Scheerer, Strecker, Forbes et Dahl. Ces analyses, qui donnent des nombres assez constants pour les proportions totales des acides métalliques, ne s'accordent pas quant à leurs proportions relatives.

	I.	II.	III.	IV.
Acide niobique	49,66	»	37,16	38,58
Acide titanique	7,94	»	16,26	14,36
	57,60	53,64	53,42	52,94

I et II. Scheerer.
III. Strecker.
IV. Forbes et Dahl.

M. Marignac (*Ann. de chim. et de phys.*, 4e sér., VIII, p. 71) a essayé de séparer les acides métalliques en s'appuyant sur la différence de solubilité que présentent leurs fluosels. L'euxénite de Norvège examinée a perdu 2,66 pour 100 par calcination, et renfermait 52,23 pour 100 d'acides métalliques, qui se partagent ainsi :

Acide niobique (titanifère)	27,63	49,1
— titanique	24,60	43,7
	52,23	92,8

ce qui semble indiquer que dans l'euxénite ces acides seraient dans le rapport de Nb^2O^5 à $3\,TiO^2$.

Euxénite de l'Amérique du Nord. — M. Lawrence Smith a rencontré dans des samarskites de la Caroline du Nord des fragments de couleur brune d'un minéral qu'il rapporte au type euxénite. Cette matière ne présentait pas de forme cristalline distincte.

$$D = 4,595,\ 4,620,\ 4,612.$$

L'analyse donne :

Acide niobique	54,12
— tungstique et stannique	0,21
Oxydes de l'yttrium et du cérium	24,10
Chaux	5,53
Oxyde d'uranium	9,53
— manganeux	0,08
— ferreux	0,31
Eau	5,70
	99,54

Les acides métalliques ne renfermaient pas d'acide titanique. C'est donc là

une variété très pure du niobate d'yttria, d'urane et de chaux désigné sous le nom d'euxénite.

Polykrase. — Cette variété contient moins d'acide niobique et plus d'acide titanique que l'euxénite; elle renferme en outre un peu d'acide tantalique.

	I.	II.
Acide niobique	21,20 }	25,94
— tantalique	4,17 }	
— titanique	27,70	30,00
Yttria	24,30	24,35
Erbine	7,84	9,11
Protoxyde de cérium	2,72	3,03
— de fer	2,83	0,47
— d'urane	8,02	5,80
	98,78	98,70

I. Polykrase de Hitterœ. D = 5,12. Perte au feu, 4,02 p. 100 (Scheerer).
II. Polykrase de Hitterœ. D = 4,971. Perte au feu, 3 p. 100 (Rammelsberg).

La composition centésimale est celle de la matière calcinée.

Æschynite. — L'æschynite est beaucoup plus rare que l'euxénite.

Elle cristallise en prismes rhomboïdaux droits de 91° 34′ (fig. 9). Couleur noire ou brune, éclat métalloïde ou résineux. D = 5,1 à 5,25.

Se rencontre à Miask (Oural).

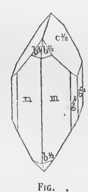


FIG. .

La nature des acides métalliques n'est plus discutable aujourd'hui. M. Marignac a reconnu qu'ils étaient formés d'un mélange des acides niobique et titanique. M. Hermann avait cru y trouver un nouvel acide, l'acide ilménique, mais les difficultés que présente la séparation des acides niobique et titanique suffisent à expliquer les particularités que présentaient les acides extraits de l'æschynite.

	I.	II.	III.
Acide niobique	47,35	32,51	51,45
— titanique		21,20	
— stannique	»	»	0,18
Thorine	22,91	17,55	15,75
Protoxyde de cérium	15,96	19,41	18,49
Oxyde de lanthane et de didyme			5,60
Yttria	5,30	3,10	1,12
Oxyde ferreux	6,00	»	3,17
Peroxyde de fer	»	3,71	»
Chaux	1,50	2,50	2,75
Perte au feu	1,70	»	1,07
	100,72	99,98	99,58

I. Analyse par Hermann.
II. Rammelsberg.
III. Moyennes de quatre analyses par Marignac. D = 5,23.

D'après les quatre analyses exécutées par M. Marignac, la proportion des acides métalliques, déterminée par deux méthodes différentes, a été la suivante :

Acide niobique	55,6	56,3	60,2	58,4
— titanique	44,4	43,7	39,8	41,6

Le rapport 2 Nb^2O^5 : 5 TiO^2 exigerait

Acide niobique	56,96
— titanique	43,04

Si l'on rapproche ces résultats de celui que M. Marignac a obtenu en analysant l'euxénite de Norvège, on voit que les acides niobique et titanique sont contenus dans ces deux substances minérales, sensiblement dans les mêmes proportions. D'après M. Marignac, les formules de l'æschynite et de l'euxénite seraient représentées par une même formule :

$$5(MO,TiO^2) + 2(2MO,Nb^2O^5).$$

M. Rammelsberg donne, pour la formule de l'æschynite :

$$2\left[MO, \left.\begin{matrix}Ti\\Th\end{matrix}\right\} O^2\right] + MO,Nb^2O^5.$$

BIBLIOGRAPHIE

BERZELIUS. — Traité de chimie, 2e édition française (Tantale), II, p. 318. — *Pogg. Ann.*, IV, p. 15.

BIRGER-SANTESSON. — Sur quelques combinaisons du niobium. *Bull. de la Soc. chim.*, 1875, XXIV, p. 52.

BLOMSTRAND. — Sur les métaux des minéraux tantalifères. *Ann. der Chemie und Pharm.*, CXXXV, p. 168.

DELAFONTAINE. — *Archives des sciences physiques et naturelles de Genève*, 1866, XXVII, p. 167.

H. DEVILLE et DAMOUR. — Sur la véritable nature des columbites et sur le dianium. *Comptes rend.*, 1861, LIII, p. 1044.

H. DEVILLE et TROOST. — Recherches sur la densité des vapeurs à des températures très élevées. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1863, LVI, p. 891.

— De la constitution des composés chlorés et oxygénés du tantale et du niobium. *Comptes rendus*, 1867, LXIV, p. 294; *Archives de Genève*, XXVIII, p. 166.

— Recherches critiques sur la constitution des composés du niobium. *Comptes rendus*, 1865 LX, p. 1221.

HERMANN. — Recherches sur les combinaisons du niobium, du tantale et de l'ilménium. *Journ. für prakt. Chemie*, XXXVIII, p. 91 et 119; L, p. 172 et 197; LXV, p. 54; LXVIII, p. 65; LXX, p. 193; LXXIII, p. 503; LXXV, p. 62; LXXXIII, p. 106; LXXXIV, p. 317; XCV, p. 65.

A. JOLY. — Recherches sur les composés du niobium et du tantale. *Ann. scientifiques de l'École normale supérieure*, 1876, VI, p. 125.

DE KOBELL. — *Journ. für prakt. Chemie*, LXXIX, p. 291; LXXXIII, p. 110, 193 et 449.

MARIGNAC. — Recherches sur les combinaisons du niobium. *Ann. de chim. et de phys.*, 4e sér., VIII, p. 5.

— Recherches sur les combinaisons du tantale. *Ann. de chim. et de phys.*, 4e sér., IX, p. 249.

— Recherches sur la réduction du niobium et du tantale. *Archives des sciences physiques et naturelles de Genève*, 1868, XXXI, p. 89.

— Essais sur la séparation de l'acide niobique et de l'acide titanique: Analyse de l'æschynite. *Ann. de chim. et de phys.*, 4e sér., XIII, p. 5.

NORDENSKJÖLD. — Contribution à l'étude des yttrotantalites et yttroniobites de Suède. *Pogg. Ann.*, III, p. 278.

ŒSTEN. — *Pogg. Ann.*, XCIX, p. 617; C, p. 340; CIII, p. 148.

RAMMELSBERG. — Sur la constitution des combinaisons naturelles du niobium et du tantale. *Pogg. Ann.*, CXLIV, p. 56 et 191; CL, p. 198. — *Pogg. Ann.*, CXXXVI, p. 177 et 352. — *Handbuch der mineral Chemie*, 1860, p. 390.

ROSCOE. — Sur le niobium métallique et sur un nouveau chlorure de niobium. *Chemical News*, XXXVII, p. 25; *Bulletin de la Soc. chim.*, 1879, XXXI, p. 216.

H. ROSE. — *Pogg. Ann.* (Niobium), CIV, p. 310; (Composés oxygénés et niobates), CXII, p. 468, 549; CXIII, p. 105 et 292; (Chlorures et fluorures de niobium), CIV, p. 432, 581; CVIII, p. 273; (Sulfure), CXI, p. 193; (Azoture), CVI, p. 141; CXI, p. 426; (Tantale), XCIX, p. 69; (Composés oxygénés et tantalates), C, p. 551; CI, p. 11; CII, p. 55 et 289; (Chlorure et fluorure), XC, p. 456; XCIX, p. 75; (Sulfure), XCIX, p. 575; (Azoture), C, p. 146; *Traité de chimie analytique*, édition française originale, Paris, Victor Masson, 1862, I et II.

J. L. SMITH. — Sur deux nouveaux colombates. *Comptes rendus*, 1877, LXXXV, p. 1036.

— Réclamation tendant à restituer le nom de *columbium* à l'élément nommé niobium, et description de la colombite, de la samarskite, de l'euxénite et de la fergusonite des États-Unis, ainsi que des nouveaux colombates nommés *Hatchetolite* et *Rogersite*. *Ann. de chim. et de phys.*, 5e sér., 1877, XII, p. 253.

— Note sur une nouvelle terre du groupe du cérium et remarques sur une méthode d'analyse des colombates naturels. *Comptes rendus*, 1878, LXXXVII, p. 146.

WÖHLER. — *Pogg. Ann.*, XLVIII, p. 83.

TUNGSTÈNE

PAR

M. A. JOLY

Tu ou Wo

Équivalent 92
Poids atomique 184

HISTORIQUE.

En 1781, Scheele, examinant un minéral calcaire (*schwerstein* ou *tungstein*), reconnut qu'il renfermait un acide nouveau auquel il donna le nom d'*acide tungstique*. Bergman, s'appuyant sur ce que le poids spécifique de cet acide était très élevé, et qu'il avait la propriété de colorer les fondants, soupçonna un acide métallique (chaux métallique). Deux chimistes espagnols, les frères d'Elhujart, reconnurent, en 1783, la présence de ce même acide dans le *wolframite* (Wolfram), où il est associé au fer et au manganèse ; ils purent le réduire par le charbon et préparer ainsi le métal auquel ils donnèrent le nom de *tungstène*.

En Allemagne, on l'appelle *wolfram ;* le nom de *scheelium*, proposé par quelques chimistes, n'a pas été adopté; mais le minéral dans lequel Scheele a signalé l'acide tungstique est désigné aujourd'hui sous les noms de *schéelite* ou *schéelin* calcaire.

PRÉPARATION.

L'acide tungstique est réductible par l'hydrogène et par le charbon ; la réduction par l'hydrogène peut seule fournir le métal pur : c'est ainsi que Berzelius l'a préparé.

La réduction de l'acide tungstique par l'hydrogène doit être effectuée au rouge vif; l'acide bien pur est introduit dans une nacelle de biscuit et chauffé dans un tube de porcelaine dans un courant d'hydrogène purifié avec le plus grand soin.

Wöhler (*Pogg. Ann.*, t. II, p. 345) a remplacé, dans cette réaction, l'acide

tungstique par un tungstate de potasse biacide obtenu en dissolvant un équivalent d'acide tungstique dans le tungstate neutre fondu. L'excès d'acide est réduit par le gaz hydrogène au rouge vif, et, en reprenant par l'eau, le tungstate neutre se dissout, laissant libre un métal plus brillant que celui qui est obtenu en réduisant l'acide tungstique.

Wöhler et Uslar (*Ann. Chem. und Pharm.*, t. XCIV, p. 255) ont obtenu le tungstène sous la forme d'un enduit métallique, compact, très brillant, en faisant passer des vapeurs de trichlorure ou d'oxychlorure et un courant d'hydrogène dans un tube de verre fortement chauffé.

Dans ses recherches sur les combinaisons azotées du tungstène, Wöhler a obtenu du tungstène métallique, résultat de la destruction de ces composés, au rouge vif, dans une atmosphère de gaz inerte.

En faisant passer des vapeurs de trichlorure de tungstène sur du sodium chauffé dans un tube de verre et dans une atmosphère de gaz hydrogène, Riche obtint de très petites quantités d'une matière disposée en couche brillante sur les parois du tube et une poudre brune abondante qui fut purifiée par des lavages. Cette poudre est du tungstène pur, bien qu'elle n'ait pas l'éclat et la texture cristalline du métal réduit par l'hydrogène.

Le métal obtenu en réduisant l'acide tungstique par le charbon est toujours carburé (Riche), et ce procédé ne peut être employé que pour préparer du tungstène destiné à des applications industrielles. Les frères d'Elhujart le préparaient en chauffant pendant cinq quarts d'heure, à un feu violent de forge, un mélange intime d'acide et de poussier de charbon, dans un creuset de charbon enfermé dans un creuset d'or, protégé lui-même par un creuset de terre.

En décomposant par le courant de la pile le tungstate de soude fondu, Zettnow a obtenu du tungstène métallique très divisé.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Les propriétés physiques du tungstène dépendent des circonstances diverses dans lesquelles ce métal a été préparé.

Obtenu par la réduction de l'acide dans un courant d'hydrogène au rouge vif, le tungstène est une poudre amorphe, gris d'acier, d'un bel éclat (Roscoe). Le métal réduit du tungstate acide de potasse, par la méthode de Wöhler, est plus brillant, son aspect est cristallin. Riche l'a obtenu, cependant, en réduisant l'acide tungstique par l'hydrogène, en petits grains cristallins, qui prenaient l'éclat métallique par le frottement.

Le métal résultant de la décomposition de l'azoture est gris, pulvérulent (Wöhler); celui que Zettnow obtint par électrolyse était noir, très divisé.

Le tungstène est plus difficile à fondre que le manganèse ; on peut dire même qu'il n'a jamais été fondu, car cette opération ne peut être tentée que dans une atmosphère réductrice, et, lorsqu'on opère dans des creusets en charbon, cet élément intervient pour former une sorte de fonte, plus fusible que le métal pur. Le métal obtenu en effet, en réduisant l'acide par le charbon, à la température de fusion du nickel, est compact; il a subi un commencement de fusion.

Ce métal aggloméré a l'éclat du fer; il est si dur que la lime l'entame à peine. Il est assez dur pour rayer le verre.

Despretz (*Comptes rendus*, t. XXIX, p. 549) réussit à fondre de petites quantités de tungstène dans l'arc électrique fourni par 600 éléments Bunsen, et dans une atmosphère d'azote; la masse présentait dans ses fractures l'éclat de l'acier, elle rayait le rubis.

Riche put le fondre dans l'arc fourni par 200 éléments Bunsen. L'expérience était faite à l'air libre, aussi une grande quantité de métal brûlait avec une flamme d'un bleu verdâtre. Dans la flamme du chalumeau oxyhydrique, le tungstène fond très rapidement, mais il s'oxyde et disparaît bientôt en fumées d'acide tungstique.

Riche a tenté de l'agglomérer par compression, en employant des procédés analogues à ceux dont on se sert pour le platine. L'opération est difficile, car on ne peut chauffer le tungstène à l'air libre sans l'oxyder, et, si l'on parvient à l'agglomérer sous une pression relativement faible, le métal se brise lorsque la compression devient plus énergique.

La densité du tungstène est fort élevée; elle dépend d'ailleurs des circonstances physiques dans lesquelles le métal a été préparé.

Métal provenant de la réduction de l'acide tungstique par l'hydrogène :

D = 17,9 — 18,2......	Bernoulli.
16,6 à 17°..................	Zettnow.
(au rouge vif) 18,44 à 17°........	id.
19,129 par rapport à l'eau à 4°.	Roscoe.

Métal réduit du tungstate acide :

D = 18,26 à 21°.................	Von Uslar.

Métal réduit de l'acide tungstique par le charbon :

D = 17,4.......................	Allen et Aiken.
17,6.......................	Bucholz.
17,6.......................	D'Elhujart.
17,1 — 17,3................	Bernoulli.
17,2 à la temp. de 17°,5......	Zettnow.

Métal fondu par la pile:

D = 17,2......................	Riche.

Métal réduit par l'hydrogène du chlorure $TuCl^3$:

D = 16,54.....................	V. Uslar.

Métal provenant de la décomposition de l'azoture par la chaleur :

D = 17,5 à la temp. de 21°......	V. Uslar.

En opérant avec du tungstène réduit de l'acide tungstique par le charbon dans un creuset brasqué, V. Regnault avait trouvé pour chaleur spécifique 0,03636 (*Ann. de chim. et de phys.* (2), t. LXXIII, p. 48); une détermination ultérieure faite sur un métal réduit par l'hydrogène, pulvérulent, cristallin, a donné le nombre 0,03342, qui doit être plus exact que le précédent (*Ann. de chim. et de phys.* (3), LXIII, p. 23).

Spectre.

Les longueurs d'ondes principales du spectre électrique du tungstène ont été déterminées par Rob. Thalén (*Ann. de chim. et de phys.* (4), t. XVIII, p. 202); exprimées en *dix-millionièmes de millimètre*, elles se répartissent de la façon suivante dans le spectre :

	λ	Intensité relative
Jaune	5805,0	4
	5733,0	3
	5648,0	4
	5631,5	5
	5513,0	1
	5491,5	2
Vert	5223,0	1
	5070,0	3
	5068,0	3
	5053,0	1
	5014,0	3
	5007,0	3
	4981,0	4
Bleu	4887,5	2
	4842,0	1
	4680,5	5
	4660,5	5
	4659,5	5
Indigo	4302,0	3
	4295,0	3
	4269,0	3

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

L'oxygène sec et l'oxygène humide sont sans action sur le tungstène à la température ordinaire; mais à une température rouge, le métal divisé et cristallin tel qu'on l'obtient par la réduction de l'hydrogène, s'oxyde et brûle en donnant de l'acide tungstique. Il brûle également lorsqu'on le chauffe à l'air, à une température plus élevée cependant. Pendant cette oxydation, on voit le métal perdre son éclat, bleuir, puis enfin brûler en se dilatant et se changeant en une poudre jaune d'acide tungstique.

Maintenu en présence du soufre fondu, il se sulfure lentement. On peut pro-

jeter du tungstène dans un matras en verre contenant du soufre bouillant, sans qu'il y ait combustion vive (Riche).

Le tungstène ne brûle pas dans le chlore sec à la température ordinaire ; il est attaqué vers 300 degrés et donne, pourvu que toute trace d'air ou d'humidité ait été chassée de l'appareil, le trichlorure $TuCl^3$; en présence d'une petite quantité d'oxygène ou d'humidité, il se forme soit l'oxychlorure rouge $TuCl^2O$, soit l'oxychlorure jaune $TuClO^2$ ou même l'acide tungstique.

Le brome attaque de même le tungstène, en donnant, à l'abri de l'oxygène ou de l'humidité, le bromure Tu^2Br^5; dans le cas contraire, on obtient un oxybromure ou même l'acide.

L'iode s'y combine encore, quoique plus difficilement; il est nécessaire de chauffer le métal dans la vapeur d'iode, à température très élevée, et encore la formation de composés iodés n'est-elle que partielle.

Le tungstène peut être conservé pendant plusieurs mois dans l'eau bouillie ou aérée, distillée ou ordinaire, sans être notablement altéré ; il perd cependant peu à peu son éclat. Si l'on fait passer de la vapeur d'eau sur ce métal chauffé au rouge, il est très rapidement attaqué et transformé en une matière verdâtre, incomplètement oxydée, mélange d'acide tungstique et d'un oxyde inférieur.

Dans une eau faiblement alcaline, le tungstène conserve sa transparence, mais le liquide contient bientôt de petites quantités d'un tungstate alcalin. L'attaque devient rapide lorsque la solution alcaline est concentrée et bouillante.

Chauffé avec de l'acide azotique, le tungstène s'oxyde avec dégagement de vapeurs rutilantes ; mais l'attaque n'est complète qu'au bout d'un certain temps, ce qui s'explique par l'insolubilité de l'acide tungstique dans l'acide. L'attaque est par contre très rapide avec l'eau régale.

L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique l'attaquent lentement.

Le sulfure de carbone, l'hydrogène sulfuré dirigés sur le tungstène chauffé au rouge, le transforment en bisulfure TuS^2.

COMBINAISONS DU TUNGSTÈNE AVEC LES MÉTAUX.

Le tungstène s'unit difficilement avec les métaux ; dans le cas le plus favorable, on obtient des masses fondues, mais jamais, sauf peut-être dans le cas de l'aluminium, de matières présentant les caractères de composés définis. Le plus souvent, l'union du métal avec le tungstène ne s'effectue pas lorsqu'on chauffe simultanément les deux métaux ; on obtient plus facilement l'alliage en réduisant le mélange de leurs oxydes.

Les frères d'Elhujart, Berthier, Bernoulli, le capitaine Caron, particulièrement, ont tenté d'allier le tungstène avec un certain nombre de métaux ; les résultats obtenus, parfois contradictoires, dépendent du mode opératoire. C'est probablement en s'appuyant sur les expériences très sommaires des frères d'Elhujart, qui n'ont pas analysé les produits qu'ils avaient obtenus, que Berzelius a été conduit à dire : « Il est facile d'allier le tungstène avec d'autres métaux ; quelques-uns de ces alliages conservent un certain degré de malléabilité, par exemple ceux que le tungstène forme avec le plomb et le cuivre. »

Or. — Les frères d'Elhujart, en chauffant de l'or avec un mélange d'acide tungstique et de charbon, n'ont pas obtenu d'alliage fondu. Bernoulli (*Pogg. Ann.*, t. CXI, p. 588) ne réussit pas davantage à allier l'or et le tungstène; 8 grammes d'or et 2 grammes de tungstène métallique n'ont pas donné de régule fondu, mais une masse spongieuse.

Platine. — L'acide tungstique, réduit par l'hydrogène dans une nacelle de platine, paraît s'allier à ce métal, car celui-ci devient aigre et cassant (Dumas).

Argent. — Les frères d'Elhujart obtinrent un alliage fondu, s'aplatissant sous le marteau, mais cassant, en chauffant le métal et l'acide tungstique avec du charbon.

Dans un essai fait par Berthier (*Essais par la voie sèche*, t. II, p. 793), 27gr,03 d'argent et 7gr,53 d'acide tungstique, chauffés dans un creuset brasqué, ont donné un culot pesant 32gr,8, très bien fondu, mais creux et renfermant des grenailles isolées. La partie compacte était ductile et a pu être réduite en feuilles minces; ces feuilles avaient plus d'élasticité et de raideur que l'argent, et étaient d'un blanc aussi éclatant. Aucune analyse n'a été faite, soit des grenailles, soit de la masse compacte.

Bernoulli fit deux essais. Dans l'un, 90 d'argent et 10 de tungstène ont donné un régule un peu plus dur que l'argent, et qui paraissait homogène; mais l'acide nitrique, en attaquant l'argent, mettait à nu le tungstène disséminé dans la masse. Avec 75 d'argent et 25 de tungstène, on n'obtint qu'une masse spongieuse infusible.

Plomb. — En chauffant du plomb avec un mélange d'acide tungstique et de charbon, les frères d'Elhujart ont obtenu un bouton métallique spongieux, très ductile et d'une couleur brune.

D'après Berthier, les alliages de plomb et de tungstène ont les mêmes propriétés que les alliages de plomb et de molybdène: culot caverneux, scoriforme, ayant la couleur du plomb pur, susceptible d'être aggloméré sous le marteau et réduit en feuilles minces au laminoir.

On n'obtient, d'après Bernoulli, en fondant ensemble les deux métaux, qu'une masse hétérogène, mélange de plomb et de tungstène. On réussit mieux en réduisant par le charbon un mélange des deux oxydes dans les rapports $PbTu$ ou $PbTu^2$ à obtenir un régule; mais, en chauffant au rouge vif, le plomb est volatilisé, il ne reste que du tungstène.

Zinc. — Le zinc peut être fondu en présence du tungstène sans s'allier à lui; au rouge vif, le zinc se volatilise et le tungstène reste. La réduction simultanée des deux oxydes (10 et 20 pour 100 d'acide tungstique) donne un régule fondu qui perd du zinc quand on prolonge la chauffe et finit par n'en plus contenir du tout.

Étain. — Berthier, en chauffant au creuset brasqué 1 équivalent d'acide tungstique avec 12, 4 et 2 équivalents d'étain, a obtenu des matières fondues

d'un blanc aussi pur et aussi brillant que l'étain, ductiles ; l'acide chlorhydrique en séparait du tungstène métallique. L'analyse de ces alliages n'ayant pas été faite, on ne sait pas ce qu'ils renfermaient de tungstène ; leur homogénéité est douteuse, car Berthier fait remarquer que le troisième alliage était caverneux.

Bernoulli n'a pu obtenir d'alliage fondu, aussi bien avec l'étain qu'avec l'antimoine et le bismuth, qu'en réduisant simultanément les deux composés oxygénés ; dès que l'on met en réaction plus de 10 équivalents d'acide tungstique, on ne peut obtenir de régule, et, lorsqu'on chauffe les alliages au rouge vif, on n'obtient qu'un résidu de tungstène.

Le capitaine Caron (*Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LXVIII, p. 143. 1863), en essayant d'allier l'étain au tungstène réduit (matière complexe obtenue en chauffant le wolfram avec du charbon), ou même avec du tungstène pur, n'a jamais obtenu que deux couches : la couche supérieure, formée d'étain pur ; la couche inférieure, très riche en tungstène et d'aspect non homogène. Celle-ci, attaquée par l'acide nitrique, laissait du tungstène métallique comme résidu ; il est donc probable que le tungstène n'était pas allié à l'étain, mais simplement mélangé.

Cuivre. Bronzes. — Le cuivre et le tungstène ne paraissent pas s'allier plus facilement que les métaux précédents. Les frères d'Elhujart, Berthier, Bernoulli, en chauffant au creuset brasqué des mélanges d'oxyde de cuivre et d'acide tungstique, ont obtenu, pourvu que la proportion d'acide tungstique ne fût pas trop élevée, des régules fondus. Mais l'homogénéité du métal est douteuse, et, comme dans la plupart des cas précédents, le métal est disséminé dans la masse.

Mais ni Bernoulli, ni le capitaine Caron n'ont réussi à allier les deux métaux en chauffant le tungstène métallique avec du cuivre. Ainsi, en chauffant à la température de fusion de l'acier, du cuivre pur avec du tungstène (5 pour 100) et laissant refroidir lentement, le capitaine Caron a obtenu deux couches distinctes : la partie supérieure du culot avait toutes les propriétés du cuivre pur ; la couche inférieure était grise et ne paraissait pas homogène ; le métal, assez dur, se laminait fort mal ; traité par l'acide nitrique, il laissait un résidu métallique, inattaquable à la température ordinaire et composé surtout de tungstène.

Dans la pratique industrielle, on a tenté d'allier le tungstène au bronze. Des essais faits par le capitaine Caron sur un bronze de canon (100 de cuivre, 11 d'étain), il résulte que l'addition de petites quantités de tungstène rend le bronze plus dur, pourvu que l'addition du tungstène ne dépasse pas 5 pour 100. Mais, en présence des résultats obtenus avec le cuivre pur et l'étain, il est possible que ce résultat soit dû à la dissémination dans la masse d'un métal plus dur ou à la présence du fer et du manganèse, lorsqu'on opère avec du tungstène réduit du wolfram naturel.

On trouve cependant, dans le commerce, des bronzes ou des laitons dits au tungstène, durs, susceptibles d'un beau poli ; mais le rôle que joue le tungstène dans ces alliages est inconnu.

Nickel. Cobalt. — D'après les essais faits par Bernoulli sur ces métaux, ils se comportent vis-à-vis du tungstène comme l'étain et le cuivre.

Fer. Aciers. — Contrairement à ce qui se passe avec les métaux précédents, le tungstène s'allie au fer, et de petites quantités de tungstène introduites dans les aciers communiquent à ceux-ci des qualités précieuses.

Le fer et le tungstène, le fer ou la fonte et l'acide tungstique, le mélange des deux oxydes, chauffés au creuset brasqué, donnent des alliages blancs, très durs, qui deviennent difficilement fusibles lorsque la proportion du fer dépasse 80 pour 100 (Bernoulli). Le wolfram naturel, débarrassé de soufre et d'arsenic par le grillage, fond, au creuset brasqué, à la température la plus élevée d'un fourneau à vent, en donnant un alliage d'un gris blanc assez semblable à la fonte blanche.

Les essais de Bernoulli ont montré que lorsqu'on chauffe des fontes grises ou blanches, des fontes miroitantes, avec des proportions diverses d'acide tungstique (jusqu'à 60 pour 100), on obtient des alliages d'une très grande dureté, dans lesquels le carbone interposé a disparu, sans que la proportion de carbone combiné ait varié d'une façon sensible.

Dans la pratique, les proportions de tungstène allié au fer sont très petites et suffisent pour changer les propriétés physiques du métal.

Ainsi, dans une série d'essais faits par le capitaine Caron, l'addition de tungstène réduit à la fonte (1/8 à 1 pour 100 de tungstène) a augmenté la dureté et la ténacité du métal proportionnellement au poids de tungstène introduit; le grain de la fonte était régulier, fin et homogène.

Mais c'est surtout dans le cas de l'acier que le tungstène, à des doses très faibles, augmente la dureté et la ténacité. La proportion de tungstène ajouté varie d'ailleurs suivant les qualités que l'on veut communiquer au métal. Nous n'insisterons pas ici sur ces questions purement techniques et nous renverrons aux traités spéciaux. Nous rappellerons cependant que les véritables damas renferment du tungstène, et que l'on a reproduit l'acier Wootz en fondant des aciers avec du wolfram.

Le tungstène est allié au fer, et non mélangé mécaniquement dans les aciers au tungstène, car, en attaquant par l'acide nitrique faible, ce n'est plus du tungstène qui reste comme résidu, mais bien de l'acide tungstique.

Aluminium. — Le tungstène et l'aluminium forment une combinaison cristallisée $TuAl^4$ qui a été décrite par Wöhler et Michel (*Ann. Chem. und Pharm.*, t. CXV, p. 102). Cette combinaison a été préparée en fondant à une bonne température rouge 15 parties d'acide tungstique, 30 parties de cryolithe, 30 parties de chlorure double de sodium et de potassium et 15 parties d'aluminium. En reprenant par l'acide chlorhydrique, l'aluminium en excès a été dissous, et il est resté une poudre cristalline gris de fer et quelques cristaux de plusieurs millimètres de longueur. Ces cristaux sont des prismes rhombiques; la densité est 5,58. Les acides concentrés et froids sont sans action; l'acide nitrique bouillant les attaque en donnant de l'acide tungstique; une lessive de soude bouillante dissout l'aluminium et laisse le tungstène.

COMBINAISONS DE L'OXYGÈNE AVEC LE TUNGSTÈNE.

On connaît trois composés oxygénés du tungstène :

Un bioxyde..................	TuO^2
Un oxyde intermédiaire.......	Tu^2O^5
Un acide tungstique..........	TuO^3

BIOXYDE DE TUNGSTÈNE TuO^2.

PRÉPARATION.

L'acide tungstique chauffé au rouge sombre dans un courant d'hydrogène sec, prend une couleur bleue, puis brune ; il serait même réduit à l'état métallique si l'on élevait la température au rouge vif.

Lorsqu'on maintient ainsi l'acide tungstique dans un courant d'hydrogène, au rouge sombre, tant qu'il se forme de l'eau, la matière brune qui prend naissance est le bioxyde de tungstène. Mais il semble bien difficile, par cette méthode, d'obtenir un produit de composition constante, et il est à craindre ou que la réduction soit incomplète, ou qu'il y ait formation d'une petite quantité de tungstène métallique.

Si l'on opère la réduction d'un oxyde provenant de la décomposition par la chaleur d'un tungstate d'ammoniaque cristallisé, oxyde qui a lui-même une apparence cristalline, le bioxyde de tungstène obtenu semblera cristallisé.

Wöhler a obtenu le bioxyde de tungstène par une autre méthode. Il fondait du wolfram réduit en poudre fine avec deux fois son poids de carbonate de potasse. En reprenant par l'eau, il séparait par filtration les oxydes métalliques, versait dans la dissolution une partie et un tiers de chlorhydrate d'ammoniaque, et après avoir évaporé le mélange à siccité, chauffait le tout, au creuset de Hesse, jusqu'au rouge. Il se formait dans cette réaction du chlorure de potassium et un produit de réduction de l'acide tungstique par l'hydrogène de l'ammoniaque. Wöhler, en reprenant par l'eau, obtenait une poudre noire de bioxyde de tungstène ; on le laissait en digestion avec une faible lessive alcaline, on le lavait et on le séchait.

Par voie humide, Wöhler (*Pogg. Ann.*, II, p. 345) a obtenu également le bioxyde de tungstène sous la forme de paillettes brillantes d'un rouge de cuivre, en versant de l'acide chlorhydrique étendu sur l'acide tungstique hydraté et ajoutant à la liqueur du zinc métallique. Mais l'oxyde ainsi obtenu est très oxydable ; on ne peut le recueillir sur un filtre et le laver sans qu'il s'oxyde ; même au sein de la liqueur où il a pris naissance, il repasse à l'état d'acide tungstique.

O von der Pforten a vérifié que le produit ainsi obtenu était bien du bioxyde de tungstène, et a proposé d'utiliser cette réaction pour le dosage volumétrique

du tungstène (*Deut. Chem. Gessellschaft*, XVI, p. 508. — *Bull. de la Soc. chim.*, XL, p. 368).

Riche a préparé le bioxyde de tungstène (*Ann. de chim. et de phys.* (3), L, p. 3) en réduisant par le zinc une dissolution d'un métatungstate alcalin. La réaction commence au contact du zinc seul; dès qu'on ajoute de l'acide chlorhydrique, de longues traînées bleues sillonnent le liquide, et la précipitation commence dès que la liqueur est devenue brune. On lave l'oxyde dans un grand ballon avec de l'eau chaude dans laquelle on a fait passer un courant d'hydrogène, et, quand la liqueur cesse d'être acide, on évapore dans une grande cornue traversée par de l'hydrogène sec. L'oxyde doit être soigneusement desséché, sans quoi il s'oxyde en se délitant.

Si l'on décompose par l'eau le bichlorure de tungstène $TuCl^2$, on obtient un précipité de bioxyde et une liqueur brune (Roscoë, *Ann. Chem. und Pharm.*, CLXII, p. 358).

PROPRIÉTÉS.

Le bioxyde de tungstène préparé par voie sèche est une poudre brune. S'il a été obtenu à l'aide d'un acide tungstique cristallin résultant de la décomposition par la chaleur d'un tungstate d'ammoniaque cristallisé, il a un éclat métallique cuivré (Wöhler).

Préparé par voie humide, par la méthode de Wöhler, il est d'un rouge de cuivre ; par la réduction d'un métatungstate (méthode de Riche), il est de couleur marron.

Tandis que l'oxyde préparé par voie humide est très oxydable, l'oxyde préparé par voie sèche n'est nullement altéré par l'oxygène de l'air. Cependant, s'il a été soigneusement desséché, l'oxyde préparé par voie humide se conserve sans altération dans des flacons au contact de l'air, ou sous l'eau. Dans ce dernier cas, ce n'est qu'au bout de plusieurs mois qu'il prend une nuance bleue. Si on le chauffe au rouge, il brûle et se transforme en acide tungstique.

Le bioxyde de tungstène préparé par voie sèche ne peut être combiné avec les alcalis. Quand on le fond avec de la potasse, il se forme un tungstate alcalin.

Chauffé dans un courant de chlore sec, il donne l'oxychlorure TuO^2Cl (Roscoe). Chauffé au rouge vif dans un courant d'hydrogène, il se transforme en tungstène métallique.

L'oxyde préparé par Riche se dissolvait en petite quantité à froid dans les acides chlorhydrique et sulfurique et communiquait aux liquides une belle teinte rouge-groseille. A chaud, la dissolution était plus complète et la liqueur prenait une teinte pourpre. Le liquide exposé à l'air conservait longtemps sa couleur rouge, mais peu à peu il laissait déposer une matière solide qui passait peu à peu à l'état d'oxyde bleu.

L'acide azotique, le chlore, en quantités très faibles, transforment le bioxyde de tungstène en acide tungstique. Une trace d'acide nitrique suffit pour décolorer la solution sulfurique rouge.

La potasse concentrée dissout le bioxyde de tungstène préparé par voie humide, et prend une teinte rouge intense. Il se dégage de l'hydrogène et il se forme du tungstate de potasse :

$$TuO^2 + KO,HO = KO,TuO^3 + H.$$

L'évaporation de ces dissolutions ne fournit pas de combinaison du bioxyde de tungstène avec l'alcali (Riche).

Le bioxyde de tungstène est un réducteur ; les sels de protoxyde de cuivre sont ramenés au minimum ; le bichlorure de mercure, en solution, donne à froid, un dépôt blanc de calomel.

COMPOSITION.

Riche a analysé l'oxyde qu'il obtenait en réduisant par le zinc un métatungstate alcalin, en oxydant cette matière par l'eau régale, et réduisant l'acide tungstique par l'hydrogène :

	Calculé.	Obtenu.
Tu	85,19	84,94
O^2	14,81	»
	100,00	

OXYDE INTERMÉDIAIRE Tu^2O^5.

L'acide tungstique chauffé dans un courant d'hydrogène sec, à la température la plus basse à laquelle on puisse constater la formation de la vapeur d'eau, prend une teinte bleue. Malaguti effectuait cette réduction en chauffant l'acide dans une atmosphère d'hydrogène, à l'aide d'une lampe à alcool, à une température voisine du rouge, tant qu'il se formait de l'eau. Le produit ainsi obtenu était d'une composition constante. En se transformant en oxyde bleu l'acide tungstique éprouvait une perte de poids de 3,05 pour 100 ; calculé : 3,45. Mais on ne peut évidemment obtenir ainsi un produit bien défini.

Dans une foule d'autres circonstances l'acide tungstique prend une teinte bleue ou verdâtre due à un commencement de réduction. Lorsqu'on abandonne l'acide tungstique sous l'eau, il suffit d'une trace de matières organiques pour que, sous l'action de la lumière, il y ait réduction partielle. La décomposition par la chaleur, dans le vide, ou dans un gaz inerte, d'un tungstate d'ammoniaque, donne un oxyde vert ou quelquefois d'un beau bleu-indigo.

L'oxyde rouge de tungstène incomplètement desséché se délite, comme de la chaux, quand on l'abandonne au contact de l'air, et devient tout à fait bleu.

Lorsqu'on introduit du zinc dans une liqueur acide, renfermant de l'acide

tungstique, on obtient une liqueur d'un beau bleu qui peut être considérée comme une dissolution chlorhydrique de l'oxyde intermédiaire.

L'oxyde bleu se transforme quand on le chauffe, en présence de l'air, en acide tungstique, en ne subissant qu'une très faible augmentation de poids.

Quand il a été préparé par voie sèche, l'eau régale ne l'attaque pas. Lorsqu'il a été obtenu par la transformation de l'oxyde rouge de tungstène humide, il est au contraire facilement attaquable par l'acide nitrique et par l'eau régale.

ACIDE TUNGSTIQUE $TuO^3 = 116$.

On connaît l'acide tungstique anhydre ou hydraté. Frappé de la complication que présentaient les formules des tungstates, Laurent, en 1847 (*Ann. de chim. et de phys.* (3), XXI, p. 54), avait cherché à les grouper de façon à les faire dériver par substitution du métal à l'hydrogène, de six acides polymères :

l'acide tungstique ordinaire.......	TuO^3,HO,
l'acide ditungstique	$2TuO^3,HO$,
l'acide tritungstique.........	$3TuO^3,HO$,
l'acide para- ou tétratungstique...	$4TuO^3,2HO$,
et l'acide polytungstique.........	$6TuO^3,6HO$.

Il n'y a pas lieu de conserver cette distinction ; mais il est un hydrate de l'acide tungstique, l'hydrate $4TuO^3,HO$, dont les sels ont été découverts par Margueritte et qui a été obtenu par Scheibler. Par ses propriétés caractéristiques et celles de ses sels, cet hydrate se distingue nettement de l'acide tungstique ordinaire ; il sera étudié sous le nom d'acide *métatungstique* et ses sels sous le nom de *métatungstates*.

PRÉPARATION.

L'acide tungstique se forme :

1° Lorsqu'on calcine au contact de l'air le tungstène métallique, l'un des oxydes inférieurs ou le sulfure ;

2° En décomposant par l'eau un chlorure ou oxychlorure de tungstène ;

3° En décomposant par un acide un tungstate alcalin ou métallique, ou par la chaleur un tungstate d'ammoniaque. C'est à une réaction de ce genre que l'on a généralement recours pour préparer l'acide tungstique.

Le minerai de tungstène le plus abondant est le wolfram ou tungstate de protoxyde de fer et de manganèse :

$$\left.\begin{matrix} FeO \\ MnO \end{matrix}\right\} TuO^3.$$

C'est de ce minéral que l'on extrait l'acide, soit directement, soit en le transformant en un tungstate alcalin.

Attaque du wolfram par l'eau régale. — On introduit le wolfram finement pulvérisé dans des fioles à fond plat, en ayant soin de n'en mettre au fond du vase qu'une couche peu épaisse, et l'on mouille avec une eau régale contenant un grand excès d'acide chlorhydrique. Ces fioles sont chauffées doucement au bain de sable, de façon à entretenir un léger dégagement de vapeurs rutilantes, et l'on ajoute de l'eau régale quand les ballons sont presque à sec (Riche).

Lorsque la transformation est complète, on ajoute de l'eau et on lave tant que les eaux sont acides. Puis on verse de l'ammoniaque, qui dissout l'acide tungstique, et l'on fait cristalliser le tungstate d'ammoniaque. En calcinant le tungstate d'ammoniaque, on a l'acide anhydre. On obtient l'acide hydraté en précipitant à l'ébullition par les acides nitrique ou chlorhydrique.

Attaque du wolfram par les carbonates alcalins. — Le wolfram pulvérisé est mêlé avec deux fois son poids de carbonate de potasse ou avec son poids de carbonate et la moitié de son poids de nitre. On dissout dans l'eau le tungstate alcalin et les oxydes métalliques restent non dissous. La liqueur peut être colorée par une trace de manganèse ; on ajoute alors un peu d'alcool et, à l'ébullition, le peroxyde de manganèse se précipite.

Le tungstate alcalin est transformé en paratungstate peu soluble en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la solution bouillante jusqu'à ce que la liqueur soit franchement acide ; le paratungstate cristallise par refroidissement. On le transforme de nouveau en tungstate neutre en ajoutant une quantité convenable de potasse caustique. On élimine ainsi une petite quantité de silice qui reste dans les eaux mères à l'état de silicotungstate très soluble. On remplace généralement les sels de potasse par les carbonate et nitrate de soude ; les tungstates neutre et acide de soude sont plus faciles à purifier que ceux de potasse.

L'acide peut être précipité de ses dissolutions alcalines par l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique à l'ébullition. Si l'on verse l'acide chlorhydrique dans la solution alcaline, il se forme un précipité caséeux blanc ou blanc jaunâtre qui se redissout en grande partie par l'agitation et donne un métatungstate que l'acide chlorhydrique ne décompose plus que difficilement, même à chaud. De là une précipitation incomplète de l'acide tungstique. Il est préférable de verser le tungstate dissous dans la liqueur acide portée à l'ébullition.

Cependant l'hydrate tungstique ainsi préparé retient de petites quantités d'alcalis.

Pour obtenir de l'acide tungstique pur, il vaut mieux employer la méthode de Berzelius, qui consiste à transformer le tungstate alcalin en tungstate mercureux. Dans la solution de tungstate neutre, rendue acide par de l'acide nitrique, on verse une dissolution de nitrate mercureux, on lave le précipité, on le dessèche et on le calcine dans un creuset de platine.

Préparation par le sulfure de tungstène. — Berzelius a indiqué encore un autre procédé qui permet d'obtenir l'acide tungstique pur.

Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la dissolution du tungstate alcalin, jusqu'à saturation complète, on obtient une dissolution de sulfo-

tungstate. La dissolution filtrée est décomposée par l'acide chlorhydrique et le sulfure de tungstène se précipite. On lave le sulfure avec de l'eau acidulée par l'acide nitrique, on le dessèche et on le grille à une douce chaleur.

L'acide ainsi obtenu retient énergiquement de l'acide sulfurique dont on ne peut le débarrasser complètement qu'en projetant dans le creuset où s'effectue la calcination un fragment de carbonate d'ammoniaque.

Attaque de la schéelite et du tungstate de chaux artificiel. — La schéelite est facilement attaquée par les acides nitrique ou chlorhydrique. Il suffit de faire digérer le minerai finement pulvérisé avec de l'acide nitrique étendu ; la chaux se dissout et l'acide tungstique reste sous forme d'une poudre jaune que l'on dissout dans l'ammoniaque, de façon à obtenir du tungstate d'ammoniaque que l'on purifie par cristallisation.

Wöhler effectuait la transformation du wolfram en tungstate de chaux en fondant le minerai pendant une heure avec le double de son poids de chlorure de calcium. En reprenant par l'eau, le tungstate de chaux restait sous forme d'une poudre cristalline que l'on lavait avec soin et que l'on traitait comme la schéelite naturelle.

Nous avons vu qu'en fondant le wolfram avec du tungstate de soude, on obtenait du tungstate neutre que l'on transformait, pour le purifier, en paratungstate. Pour retirer l'acide tungstique des eaux mères de ces cristallisations, Scheibler versait dans les eaux mères du chlorure de calcium et le tungstate de chaux précipité était traité comme ci-dessus.

Préparation industrielle de l'acide tungstique. — Pour préparer industriellement l'acide tungstique destiné à la préparation du tungstène, F. Jean (*Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 95) a indiqué la méthode suivante :

On chauffe au rouge naissant, pendant une demi-heure, dans un creuset ou dans un four à réverbère, le wolfram réduit en poudre impalpable et mélangé intimement avec 3 pour 100 de carbonate de chaux et 20 à 30 pour 100 de sel marin. Lorsque le mélange est refroidi, on le pulvérise et on le fait bouillir pendant un quart d'heure avec de l'acide chlorhydrique qui dissout la chaux, les oxydes de fer et de manganèse, avec dégagement de chlore, et laisse à l'état insoluble tout l'acide tungstique, sous forme d'une poudre cristalline d'un beau jaune-citron, qu'il suffit de purifier par quelques lavages à l'acide.

La décomposition du wolfram se ferait facilement en le chauffant avec 30 pour 100 de chaux pure au rouge naissant.

Les sulfates, les carbonates alcalins et le chlorure de calcium peuvent remplacer le chlorure de sodium dans l'attaque du wolfram par le carbonate de chaux.

HYDRATES D'ACIDE TUNGSTIQUE.

Lorsqu'on précipite à chaud une solution d'un tungstate alcalin par l'acide chlorhydrique, il se dépose une poudre jaune amorphe qui est le monohydrate TuO^3,HO.

On obtient cet hydrate jaune lorsqu'on attaque le wolfram par l'eau régale ou la schéelite par l'acide nitrique. Il prend naissance également lorsqu'on laisse l'oxychlorure rouge $TuOCl^2$ exposé à l'humidité atmosphérique. Ce chlorure jaunit rapidement et s'entoure de gouttelettes humides dues à la formation de l'acide chlorhydrique :

$$TuOCl^2 + 3HO = TuO^3,HO + 2HCl.$$

Projeté dans l'eau, cet oxychlorure se délite instantanément et il se transforme en acide tungstique jaune.

L'hydrate jaune d'acide tungstique est une poudre amorphe très dense; lorsqu'il a été préparé à chaud, en versant le tungstate alcalin dans l'acide chlorhydrique bouillant, il se rassemble rapidement, peut être lavé par décantation, jeté sur un filtre et lavé de nouveau sans que les eaux passent troubles.

	Calculé.	Trouvé.	
TuO^3	92,8	»	»
HO	7,2	7,89	7,44
	100,0		

D'après A. Riche, on obtiendrait cet hydrate à l'état cristallin en évaporant à basse température une dissolution d'acide tungstique dans l'acide fluorhydrique. On dissout à 50 ou 60 degrés l'acide tungstique hydraté dans l'acide fluorhydrique et on évapore à l'air cette dissolution : le fluorure ou oxyfluorure de tungstène formé tout d'abord se décompose au contact de l'eau, régénère de l'acide fluorhydrique qui se réduit en vapeur et donne un oxyde jaune qui, se déposant avec lenteur, affecte des formes cristallines (*Ann. de chim. et de phys.* (3), L, p. 41).

Lorsqu'on précipite un tungstate par l'acide chlorhydrique à basse température, on obtient un précipité blanc, caséeux. Si l'on jette ce précipité sur un filtre et si l'on essaye de le laver, la liqueur passe claire tant qu'elle renferme des matières salines en dissolution, puis l'eau devient laiteuse et le précipité jaunit en se transformant en hydrate jaune. Quant à la liqueur, elle ne s'éclaircit jamais complètement, à moins qu'on ne la fasse bouillir, auquel cas l'hydrate TuO^3,HO se précipite.

Riche a admis que ce précipité blanc était un dihydrate d'acide tungstique

$$TuO^3,2HO,$$

renfermant 92,50 pour 100 d'acide anhydre et 7,50 d'eau. Riche a même observé que la liqueur qui passe trouble à travers le filtre enchaîne de petits cristaux nacrés d'une extrême ténuité, qui peuvent rester plusieurs mois en suspension au sein de l'eau.

Marignac n'admet pas l'existence de cet hydrate blanc. En analysant avec soin des précipités obtenus en décomposant par l'acide chlorhydrique froid un

paratungstate d'ammoniaque, un sel de soude ou de potasse, il a toujours trouvé qu'ils renfermaient une petite quantité de base, variable d'ailleurs suivant les circonstances de chaque préparation.

On obtient quelquefois ce prétendu hydrate blanc lorsqu'on décompose un tungstate par l'acide sulfurique concentré, lorsqu'on ne chauffe pas assez pour volatiliser tout l'acide sulfurique. Mais c'est encore là un produit impur, car, quoiqu'il ait été bien lavé, il dégage, lorsqu'on le calcine, des vapeurs d'acide sulfurique.

Lorsqu'on fait bouillir de l'hydrate tungstique avec des tungstates alcalins en vue de préparer des métatungstates, une partie de l'acide reste sous la forme d'un précipité caséeux qui est un sel très acide, peut-être un hexatungstate.

En résumé, on ne connaît d'une façon certaine que deux hydrates d'acide tungstique, l'hydrate jaune TuO^3,HO et l'hydrate $4TuO^3,HO + Aq$, que nous étudierons plus loin sous le nom d'*acide métatungstique*, et qui se comporte vis-à-vis des bases comme un acide distinct.

Acide tungstique soluble. — Une modification soluble de l'acide tungstique a été obtenue par Graham (*Ann. de chim. et de phys.* (4), III, p. 128 1864).

Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu, en quantité suffisante pour neutraliser l'alcali, à une solution étendue (5 de sel pour 100 d'eau) de tungstate de soude, et si l'on place ensuite le liquide sur un dialyseur, on élimine le chlorure de sodium et il reste, au bout de trois jours environ, une dissolution d'acide tungstique pure ; 20 pour 100 environ d'acide passent avec les sels cristallisables.

L'acide tungstique soluble présente quelques propriétés particulières. Lorsqu'il a été soigneusement purifié, il ne se prend pas en gelée sous l'influence des acides ou des sels, même à la température de l'ébullition. Évaporé à sec, il se présente, comme la gomme ou la gélatine, sous la forme d'écailles vitreuses et transparentes qui adhèrent parfois assez fortement à la surface de la capsule. On peut le chauffer jusqu'à 200 degrés sans qu'il perde sa solubilité ou se coagule ; mais, à une température voisine du rouge, il subit un changement moléculaire en perdant 2,42 pour 100 d'eau.

Quand on ajoute de l'eau à de l'acide tungstique soluble et non altéré, il devient pâteux et forme, avec le quart de son poids d'eau, un liquide tellement dense que le verre nage à sa surface.

La dissolution fait effervescence avec le carbonate de soude et donne un sel blanc cristallin.

La saveur de l'acide tungstique dissous dans l'eau n'est ni métallique, ni acide, mais plutôt amère et astringente.

Solution	Densité à 19°.
5 p. 100..........	1,0476
20 —	1,2168
50 —	1,8001
66,5 —	2,396
79,8 —	3,243

La dissolution étendue d'acide tungstique paraît incolore, mais elle devient verdâtre par la concentration.

L'acide silicique soluble n'est plus susceptible de se coaguler après avoir été mélangé à de l'acide tungstique, phénomène qui se relie sans doute à la formation des acides silico-tungstiques décrits par Marignac.

D. Klein (*Bull. de la Soc. chim.*, XXXVI, p. 643) a fait remarquer que la perte (2,42 pour 100) qu'éprouve l'acide colloïdal desséché à 200 degrés lorsqu'on le chauffe au rouge, correspondrait à la formule $12\,TuO^3,4\,HO$ ou à un de ses sous-multiples.

En admettant que l'hydrate $12\,TuO^3,5\,HO$, qui correspondrait à l'acide *paratungstique* inconnu, perde une molécule d'eau de constitution au-dessous de 200 degrés, D. Klein a proposé de rapprocher l'acide colloïdal de Graham de l'hydrate *paratungstique.* Un grand nombre de silicotungstates et de borotungstates examinés par Marignac et Klein retiennent en effet une molécule d'eau de constitution moins énergiquement que les autres et il ne serait pas étonnant que pareil fait se produisît pour l'acide paratungstique si l'on réussissait à l'isoler.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'acide tungstique, lorsqu'il a été calciné, se présente sous la forme d'une poudre jaune clair. La couleur devient jaune orangé lorsqu'on chauffe la matière ; mais, si cette dernière est bien pure, elle reprend sa couleur primitive par le refroidissement. Il n'est pas rare d'obtenir l'acide tungstique avec une teinte verdâtre due probablement à la présence d'une très petite quantité de l'oxyde intermédiaire ; cette réduction a pu se produire lorsqu'on a chauffé l'acide en présence d'une trace de matière organique. On obtient presque toujours un acide verdâtre lorsque l'on décompose brutalement, par la chaleur, un tungstate d'ammoniaque en cristaux très petits ; il devient alors très difficile, sinon impossible, de l'oxyder par le grillage pour lui faire prendre la teinte jaune caractéristique de l'acide pur.

L'acide tungstique est difficilement fusible. Cependant on peut le fondre dans un creuset de terre à un violent feu de forge ; lorsqu'on casse le creuset, on trouve la matière sous forme de longues plaques cristallisées, rendues un peu verdâtres par l'action réductrice des gaz du foyer.

Le poids spécifique de l'acide tungstique est 6,12 (d'Elhujart) ; 7,1306 (Kartsten) ; 7,16 (Zettnow).

Acide tungstique cristallisé. — Par la méthode d'Ebelmen, c'est-à-dire en maintenant l'acide tungstique en fusion avec du borax, dans un four à porcelaine, Nordenkjöld (*Pogg. Ann.*, CXIV, p. 612) a obtenu l'acide cristallisé. Il se présente sous la forme de petites tables transparentes ou de petits prismes courts, très aplatis, appartenant au système rhombique :

h^1m	145°
mm	110°

L'acide tungstique cristallisé est isomorphe de l'acide molybdique.

$$D \text{ à } 15^{\circ} = 6{,}302,\ 6{,}384.$$

Les cristaux renfermaient 16 pour 100 de matières étrangères (silice, acide stannique).

On obtient également de l'acide tungstique cristallisé par la méthode de H. Sainte-Claire Deville, c'est-à-dire en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux sur l'acide tungstique chauffé au rouge vif. Les cristaux sont mieux développés en opérant comme l'a fait H. Debray (*Comptes rendus*, LV, p. 289. 1862). On fait passer, au rouge blanc, un courant d'acide chlorhydrique sur un mélange de tungstate de soude et de carbonate de soude ; si le courant de gaz chlorhydrique est lent, la cristallisation s'opère sur place ; si le courant est rapide, il y a volatilisation apparente et les cristaux viennent se déposer sur les parois du tube de porcelaine en avant de la nacelle. On obtient ainsi de petits cristaux prismatiques terminés par un pointement.

Debray, en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sur du wolfram, a obtenu également de l'acide tungstique cristallisé, des oxydes de fer et de manganèse cristallisés et du tungstate de fer, le tout transporté par volatilisation apparente.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

En chauffant à 200 degrés, dans des tubes scellés, l'acide tungstique anhydre bien sec avec trois fois son poids de pentachlorure de phosphore, on obtient des cristaux brillants, d'un bleu d'acier, de trichlorure de tungstène (N. Teclu, *Liebig's Ann. der Chemie*, CLXXXVII, p. 255).

D'après Persoz et Bloc, il se formerait dans cette réaction un produit $TuO^5,PhCl^5$; d'après Schiff, une combinaison de l'oxychlorure $PhCl^3O^2$ et de l'oxychlorure TuO^2Cl qui se séparent par distillation.

Le chlore sec attaque l'acide tungstique et donne un oxychlorure jaune TuO^2Cl ; le brome et l'iode paraissent sans action.

L'hydrogène le réduit ; à basse température, vers 250 degrés, on obtient une réduction superficielle, la matière bleuit et l'on admet qu'il s'est formé un oxyde intermédiaire Tu^2O^5. Au rouge sombre, il se produit l'oxyde brun TuO^2, et enfin au rouge vif on obtient du tungstène métallique.

Le charbon le réduit également. Quand on chauffe l'acide tungstique dans un creuset de charbon au rouge vif, on obtient du tungstène ou plutôt un carbure de tungstène.

Le potassium et le sodium le réduisent, à une température peu élevée, à l'état métallique (Gay-Lussac et Thénard).

Le soufre donne du sulfure de tungstène ; en présence des alcalis il se forme un sulfotungstate.

L'ammoniaque et les dissolutions alcalines dissolvent même l'acide calciné,

L'acide tungstique décompose les carbonates alcalins dissous, à l'ébullition. Fondu avec les carbonates alcalins, il s'y dissout ; l'acide carbonique est chassé, et si l'on a attaqué ainsi un équivalent d'acide par équivalent de carbonate, il s'est formé un tungstate neutre. Mais celui-ci, à son tour, peut dissoudre de nouvelles quantités d'acide et par refroidissement on obtient des masses cristallines formées probablement du mélange de divers tungstates acides.

Le gaz ammoniac, passant sur l'acide tungstique chauffé au rouge, forme des combinaisons renfermant de l'azote, de l'hydrogène et de l'oxygène. Au rouge vif il reste du tungstène métallique (Wöhler).

TUNGSTATES.

Les tungstates alcalins sont en général solubles. On les obtient soit en fondant l'acide tungstique avec les alcalis ou les carbonates et reprenant par l'eau, soit en dissolvant l'acide tungstique dans les solutions bouillantes des carbonates alcalins.

Ces sels sont en nombre assez considérable et on les partage en tungstates neutres et tungstates acides.

Les premiers ont pour formule générale :

$$MO,TuO^3.$$

Quant aux tungstates acides, de composition assez complexe, on y distingue un groupe assez important, auquel on a conservé le nom de *paratungstates*, sans attribuer d'ailleurs la formation de ces sels à un hydrate particulier, un hydrate *paratungstique*, comme le voulait Laurent.

On a attribué à ces paratungstates des formules très diverses.

Lotz et Scheibler ont admis la formule générale :

$$7\,TuO^3,3\,MO + Aq.$$

Laurent et après lui Marignac, la formule :

$$12\,TuO^3,5\,MO + Aq.$$

Ces deux formules correspondent d'ailleurs à des compositions centésimales très voisines.

Les paratungstates alcalins éprouvent, lorsqu'on les dissout dans l'eau et qu'on soumet leur dissolution à une longue ébullition, de nombreuses métamorphoses, ce qui complique beaucoup leur étude.

Marignac, qui a fait de ces sels une minutieuse étude chimique et cristallographique, distingne parmi les paratungstates alcalins, à côté du type

$$12TuO^3,5MO + Aq.,$$

les types

$$7TuO^3,3MO + Aq.,$$
$$5TuO^3,2MO + Aq.$$

Indépendamment de ces sels acides, on a décrit

Des bitungstates...........	$2TuO^3,MO + Aq.$
Des tritungstates...........	$3TuO^3,MO + Aq.$
Des octotungstates.........	$8TuO^3,MO + Aq.$

Des sels qu'on a reconnus depuis être des tungstates acides ou des paratungstates, avaient été tout d'abord regardés comme des bitungstates. J. Lefort (*Ann. de chim. et de phys.* (5), t. IX, p. 98) a décrit récemment des bitungstates qu'il obtient par voie humide en saturant une solution alcaline de tungstate neutre par l'acide acétique jusqu'à ce que le tournesol vire au rouge, ce qui correspond, d'après l'auteur, à l'addition de 1/2 équivalent d'acide acétique. Cependant, plus récemment, von Knorre n'a pu réussir à préparer ainsi les bitungstates hydratés.

J. Lefort a également décrit un grand nombre de tritungstates (*Ann. de chim. et de phys.* (5), t. IX, p. 98; t. XV, p. 331; t. XVII, p. 470). Les tritungstates de soude, de potasse, de mercure cristallisent; les tritungstates terreux et métalliques obtenus par double décomposition, entre le tritungstate de soude et les acétates terreux et métalliques, sont des masses poisseuses incristallisables. Tous ces tritungstates sont généralement peu solubles; l'eau les décompose en bitungstates insolubles et quadritungstates solubles (métatungstates).

Quant aux tétratungstates, ils constituent la classe des métatungstates qui, se présentant avec des caractères tout particuliers, devront être étudiés séparément.

Les tungstates métalliques que l'on obtient par voie humide, sous forme de précipités amorphes, quand on précipite la dissolution d'un tungstate alcalin par une dissolution saline, ont des compositions très différentes suivant le sel alcalin pris comme point de départ, et suivant le mode opératoire. L'étude de ces sels manque de netteté.

Les tungstates des sesquioxydes (alumine, sesquioxyde de fer, sesquioxyde de chrome, sesquioxyde d'urane, oxydes d'antimoine et de bismuth) ont été préparés par J. Lefort sous forme de précipités amorphes, par double décomposition entre les solutions salines de ces oxydes et les dissolutions des tungstates alcalins (*Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 748. 1879).

Par voie sèche, on a obtenu un grand nombre de tungstates bien cristallisés; la plupart de ces substances sont des reproductions artificielles des minéraux du tungstène. Tous sont des tungstates monobasiques.

Manross (*Ann. der Chim. und Pharm.*, t. LXXXI, p. 243; t. LXXXII, p. 348) a reproduit le premier la *schéelite* CaO,TuO^3 en fondant le tungstate de soude avec du chlorure de calcium : cette méthode est générale. Geuther et Forsberg (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXX, p. 270) ont montré qu'en chauffant le mélange de tungstate alcalin et de chlorure anhydre en présence d'un mélange des chlorures de potassium et de sodium agissant comme fondant, on obtenait des cristaux mieux déterminés. On peut aussi faire cristalliser les tungstates par voie sèche en fondant un tungstate amorphe, précipité par voie humide et desséché, avec un chlorure alcalin. Les produits ainsi obtenus paraissent cependant moins beaux que ceux que l'on prépare par la méthode de Geuther et Forsberg.

Debray (*Comptes rendus*, t. LV, p. 287) a préparé également quelques tungstates (le *wolfram*, la *schéelite*) en chauffant le mélange de leurs éléments dans un courant de gaz chlorhydrique au rouge vif.

C. Groth et Arzruni (*Pogg. Ann.*, t. CLI, p. 235. 1875) ont étudié les formes cristallines des tungstates de manganèse et de fer, et les propriétés optiques de la *hübnérite* MnO,TuO^3.

Plus récemment, Michel (*Bull. de la Soc. minéralogique*, p. 142, 1879; Fouqué et Michel Lévy, *Synthèse des minéraux et des roches*, p. 192) a fait une revision complète des formes cristallines des tungstates monobasiques obtenus par voie sèche et montré qu'ils se divisaient en deux catégories :

Quadratiques.	Orthorhombiques et monocliniques.
Tungstates de baryte.	Tungstates de magnésie.
— strontiane.	— manganèse.
— chaux.	— fer.
— cérium.	— cobalt.
— zinc.	— nickel.
— cadmium.	
— cuivre.	
— plomb.	
— bismuth.	

TUNGSTATES DE POTASSE.

Tungstate neutre. — On obtient directement le tungstate neutre de potasse en fondant le wolfram avec les deux tiers de son poids de carbonate de potasse, reprenant par l'eau et faisant cristalliser.

Riche le préparait en portant à 60 ou 80 degrés une dissolution de 400 grammes de carbonate de potasse marquant 55 degrés et y faisait tomber, en agitant, 450 grammes d'acide tungstique en poudre. Il se dégage de l'acide carbonique, et, si on filtre, il se dépose par refroidissement du tungstate cristallisé. On fait cristalliser de nouveau. Mais il est préférable de transformer le sel ainsi obtenu en paratungstate peu soluble à froid, facile par conséquent à purifier par cristallisation, et de transformer de nouveau ce sel en tungstate neutre en y ajoutant un poids convenable de potasse pure.

Le sel que l'on obtient par refroidissement d'une solution saturée à chaud est anhydre ; par évaporation sous une cloche, à côté de l'acide sulfurique, à une température qui n'a pas dépassé 10 degrés, on l'obtient avec 5 équivalents d'eau (Marignac).

Riche attribue au tungstate de potasse un équivalent d'eau.

Le tungstate de potasse se dissout dans son poids d'eau froide et dans la moitié de son poids d'eau bouillante ; il est insoluble dans l'alcool. Il fond difficilement au rouge vif, et se dissout dans l'eau avec autant de facilité qu'avant la fusion. Le tungstate neutre peut dissoudre par fusion des poids croissants d'acide tungstique, et la fusibilité de ces mélanges est d'autant plus grande que le poids d'acide ajouté est plus considérable.

La dissolution du tungstate neutre est fortement alcaline au tournesol.

Tungstate neutre anhydre KO,TuO^3. — Cristaux aciculaires très minces, déliquescents, appartenant probablement au système triclinique. Ce sel conserve toute sa transparence lorsqu'on le chauffe : à une température élevée, il décrépite et subit une perte de poids de 0,25 à 0,50 pour 100 ; cette perte ne peut être attribuée qu'à de l'eau accidentellement interposée :

	Calculé.	Trouvé.
TuO^3	71,17	70,71
KO	28,83	29,34
	100,00	100,05

Les cristaux aciculaires sont quelquefois accompagnés de cristaux lamellaires très minces et déliquescents, dont la composition est la même (Marignac).

Tungstate neutre hydraté KO,TuO^3+2Aq. — Grands cristaux prismatiques ou tabulaires, éclatants et efflorescents dans un air sec, mais déliquescents dans l'air humide. Prisme rhomboïdal oblique.

	Calculé.	Trouvé.
TuO^3	64,09	63,71
KO	25,97	25,88
2HO	9,94	10,57
	100,00	100,16

C'est probablement ce sel que Riche a analysé après l'avoir desséché dans un courant d'air sec (Marignac) et auquel il attribuait 1 équivalent d'eau.

Paratungstate de potasse $5KO,12TuO^3+11HO$. — C'est ce sel qui se forme constamment quand on ajoute un acide quelconque à une dissolution de tungstate neutre de potasse. Un courant d'acide carbonique passant dans une solution concentrée du tungstate neutre détermine la précipitation du paratungstate en fines lamelles nacrées. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide.

Prisme oblique non symétrique; isomorphe du paratungstate d'ammoniaque (Marignac).

	Calculé.	Trouvé. I	Trouvé. II
$12TuO^3$	80,65	80,90	80,826
$5KO$	13,62	13,63	13,465
$11HO$	5,73	5,51	5,505
	100,00	100,04	99,796

I. Moyenne des analyses de Marignac.
II. — — de Scheibler.

Lorsqu'on cherche à déterminer la solubilité de ce sel, on trouve des nombres très différents. La solubilité est d'autant plus grande que le sel a été soumis à une ébullition plus prolongée. Pour de petits cristaux agités avec de l'eau froide, cette solubilité est de 1/71 à 20 degrés; pour une dissolution soumise à une ébullition très prolongée, la solubilité déterminée au bout d'un jour était 1/5,62 ; au bout de 334 jours, elle était encore de 1/15,6. Il est probable que ce sel se dédouble, lorsqu'on fait bouillir sa dissolution, en métatungstate très soluble et en tungstate neutre, et qu'il se comporte, dans ces circonstances, comme le paratungstate de soude (Marignac).

La formule adoptée par Scheibler était :

$$3KO,7TuO^3 + 16Aq.$$

Le paratungstate déshydraté jaunit lorsqu'on le chauffe, puis fond au rouge sombre en un liquide jaune foncé qui prend une structure cristalline par le refroidissement.

En reprenant par l'eau, on dissout du tungstate neutre, et il reste un sel $5KO, 14TuO^3$ presque insoluble dans l'eau froide (V. Knorre).

Bitungstate de potasse $KO,2TuO^3 + 2HO$. — Sous le nom de bitungstate de potasse, J. Lefort a décrit un sel se présentant sous la forme de petites paillettes nacrées, qu'il obtenait en ajoutant de l'acide acétique concentré et froid à une dissolution concentrée de tungstate neutre de potasse jusqu'à réaction acide au tournesol. Le précipité blanc caséeux ainsi obtenu a été lavé à l'eau froide, puis dissous dans l'eau bouillante, qui l'a laissé déposer par le refroidissement.

Un sel de même composition avait été décrit par Riche ($KO, 2TuO^3 + 3HO$); celui-ci l'obtenait en faisant passer un courant d'acide carbonique dans la dissolution du tungstate neutre.

	Calculé.	Trouvé. I	Trouvé. II	Trouvé. III	Trouvé. IV
$2TuO^3$	75,78	75,83	75,66	75,36	74,84
KO	15,40	15,29	15,34	16,00	16,03
$3HO$	8,82	8,98	9,01	»	»
	100,00	100,10	100,01		

I et II. J. Lefort.
III et IV. Riche.

Il est possible, d'après son mode de formation, que ce sel soit identique au paratungstate.

Le précipité amorphe serait, d'après J. Lefort, un bitungstate moins hydraté :

$$KO, 2\,TuO^3 + 2\,HO$$

Tungstate acide, $2\,KO,5TuO^3 + 4\,HO$. — J. Lefort a obtenu ce sel en versant une dissolution concentrée de tungstate neutre dans l'acide acétique en excès et à froid. On obtient ainsi un dépôt blanc amorphe, qu'on lave à l'alcool faible :

	Calculé.	Trouvé.	
$5\,TuO^3$	81,68	82,01	81,77
2 KO	13,25	13,59	13,44
4 HO	5,07	»	»
	100,00		

Ce sel est soluble dans 20 parties d'eau environ. On ne peut le faire cristalliser par la concentration de sa dissolution, car il se dédouble en bitungstate et tritungstate, sous l'action de la chaleur. Par évaporation dans un appareil dessiccateur à froid, il cristallise en tables prismatiques assez épaisses ; la forme cristalline n'a pas été déterminée.

Tritungstate $KO, 3\,TuO^3 + 2\,HO$. — Obtenu par J. Lefort, en versant la dissolution du sel neutre dans l'acide acétique bouillant. C'est un dépôt blanc lourd, qui doit être jeté immédiatement sur un filtre, et lavé à l'alcool. L'analyse de ce sel, séché au bain-marie, a donné :

	Calculé.	Trouvé.	
$3\,TuO^3$	84,23	84,51	84,46
KO	11,42	11,18	11,55
2 HO	4,35	»	»
	100,00		

Il se dissout dans 5 à 6 fois son poids d'eau à 13 degrés ; l'eau saturée à chaud l'abandonne par le refroidissement sous la forme d'une masse poisseuse incristallisable. Une ébullition prolongée le transforme, peu à peu, en bitungstate et en tungstate neutre.

Combinaisons des tungstates de potasse avec les acides tartrique et citrique. — Un équivalent d'acide tartrique et deux équivalents de tungstate de potasse forment une liqueur neutre au tournesol, qui reste sirupeuse lorsqu'on la concentre, et ne laisse déposer que quelques cristaux très fins, insuffisants pour l'analyse. La composition présumée de cette combinaison double serait : $C^8H^6KO^{12} + 2\,(TuO^3)\,HO + Aq.$ (J. Lefort).

L'acide citrique ne forme pas avec les sels de potasse de combinaison cris-

tallisable comme avec les sels de soude ; mais on obtient avec 1 équivalent d'acide et 2 équivalents de tungstate neutre une dissolution sirupeuse qui peut contenir un citro-tungstate (J. Lefort).

TUNGSTATES D'AMMONIAQUE.

On n'a pu obtenir le tungstate neutre. Le plus souvent, quand on évapore la solution ammoniacale d'acide tungstique, c'est un paratungstate d'ammoniaque qui se produit.

Sesquitungstate d'ammoniaque $2AzH^4O,3TuO^3+3HO$. — En évaporant une solution ammoniacale très concentrée, Marignac a obtenu accidentellement un dépôt de cristaux mamelonnés indéterminables qui paraît être un sesquitungstate. Ce sel se redissout dans l'ammoniaque en laissant seulement un léger résidu de paratungstate peu soluble. Il se décompose au contact de l'eau froide, en se transformant en paratungstate. Il perd peu à peu de l'ammoniaque au contact de l'air, en se transformant en paratungstate.

		Calculé.	Trouvé.
$3TuO^3$..........	348	81,50	82,93
$2AzH^4O$..........	52	12,18	11,66
$3HO$............	27	6,32	»
	427	100,00	

Les différences que présentent les dosages de l'acide tungstique et de l'ammoniaque tiennent évidemment à la présence d'une petite quantité de paratungstate.

Paratungstate d'ammoniaque $5AzH^4O,12TuO^3,11HO$. — C'est ce sel qui se forme généralement lorsque l'on évapore une dissolution d'acide tungstique dans l'ammoniaque, ou lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une dissolution de métatungstate.

Il est dimorphe (Laurent). Tantôt il cristallise en prismes aciculaires, tantôt en prismes aplatis, parfois très minces, c'est la variété lamellaire. C'est la forme aciculaire qui se produit le plus souvent, mais il est impossible de préciser dans quelles circonstances l'une ou l'autre de ces deux formes prend naissance.

Ces deux variétés sont très peu solubles dans l'eau. La solubilité varie de 1/22 à 1/38 pour la température de 15 à 18 degrés (Marignac).

1° *Paratungstate aciculaire*. — La forme de ce sel n'a pas été nettement déterminée. D'après Marignac, les cristaux résulteraient de macles compliquées, et leur forme pourrait se rapporter à un prisme rhomboïdal oblique. Les cristaux se réduisent le plus souvent à un prisme de 94 degrés

terminé par une seule face inclinée de 111 et 119 degrés sur les faces du prisme :

	I	II	III
Acide tungstique...	86,01	86,00	85,927
Ammoniaque.......	7,95	8,06	8,134
Eau chassée à 100°..	3,87	3,84	»

I. Moyenne des analyses de Marignac.
II. — — de Lotz.
III. — — de Scheibler.

Le rapport des équivalents d'ammoniaque (AzH^4O) et d'acide tungstique serait :

D'après les analyses de Marignac........	1 : 2,425
D'après celles de Lotz..................	1 : 2,391
D'après celles de Scheibler.............	1 : 2,368

D'après la formule adoptée par Marignac ($5AzH^4O,12TuO^3,11HO$), ce même rapport serait 1 : 2,40, tandis que d'après la formule adoptée par Lotz ($3AzH^4O,7TuO^3+6HO$), ce serait 1 : 2,333.

Le calcul donne pour la formule adoptée ci-dessus :

$12TuO^3$..........	85,87
$5AzH^4O$...........	8,02
$11HO$..............	6,11
	100,00

2° *Paratungstate prismatique.* — Prismes doublement obliques, quelquefois très minces et lamellaires.

Les analyses de Marignac ont donné en moyenne :

Acide tungstique....	86,08
Ammoniaque........	7,93
Eau chassée à 100°....	3,80

Paratungstate. — $5AzH^4O,12TuO^3+5HO$. — On obtient ce sel lorsqu'on évapore la dissolution du paratungstate d'ammoniaque à une température voisine de l'ébullition (Marignac).

Ce sont de petits cristaux durs et brillants, d'apparence rhomboédrique, mais appartenant au système du prisme rhomboïdal oblique :

	I	II	III
Acide tungstique.....	88,70	88,53	88,51
Ammoniaque........	8,27	8,33	»
Eau chassée à 100°...	1,11	2,15	»

I. Marignac (moyenne).
II. Lotz.
III. Scheibler.

La formule $5 AzH^4O, 12 TuO^3 + 5 HO$ pr oosée par Laurent exige :

$12 TuO^3$	88,83
$5 AzH^4O$	8,30
$5 HO$	2,87
	100,00

Lotz et Scheibler attribuaient à ce sel la formule $3 AzH^4O, 7 TuO^3, 3 HO$ qui exige :

$7 TuO^3$	88,55
$3 AzH^4O$	8,51
$3 HO$	2,94
	100,00

Tungstate acide. $2 AzH^4O, 5 TuO^3 + 5 HO$. — Ce sel se produit quelquefois dans les mêmes circonstances que le paratungstate ordinaire. Mais il se forme le plus souvent quand on fait dissoudre dans l'eau bouillante le paratungstate précédent et que les cristaux se déposent par le refroidissement. Lorsqu'on le redissout dans l'eau bouillante, il se reproduit par le refroidissement, mais en général il se transforme en partie en paratungstate aciculaire (Marignac).

Petites lamelles octogonales du système triclinique :

	Calculé.	Trouvé (moyenne).
$5 TuO^3$	85,67	85,60
$2 AzH^4O$	7,68	7,73
$5 HO$	6,65	»
	100,00	

Tungstate acide. $3 AzH^4O, 8 TuO^3, 8 HO$. — Ce sel a été obtenu une fois par Marignac en dissolvant dans l'eau bouillante le sel précédent.

Lamelles nacrées très minces, indéterminables :

	Calculé.	Trouvé.
$8 TuO^3$	86,09	86,00
$3 AzH^4O$	7,23	7,11
$8 HO$	6,68	»
	100,00	

Laurent avait signalé un sel qui différait du précédent par un équivalent d'eau de cristallisation :

$$3 AzH^4O, 8 TuO^3, 9 HO.$$

TUNGSTATES DE SOUDE.

Tungstate neutre NaO,TuO^3+2HO. — Le tungstate neutre de soude se prépare comme celui de potasse, soit en dissolvant l'acide tungstique dans une solution bouillante et concentrée de soude caustique, soit mieux en attaquant directement le wolfram par le carbonate de soude, par fusion. Cette dernière réaction a été étudiée ci-dessus à propos de la préparation de l'acide tungstique.

Comme il est difficile de purifier ce sel par cristallisation et de le séparer du carbonate de soude en excès qu'il entraîne en se déposant, il est préférable de le transformer en paratungstate et, après avoir purifié ce dernier par cristallisation, de le transformer de nouveau en tungstate neutre par addition d'une quantité convenable de soude caustique.

Lames rhomboïdales nacrées, très minces, du système orthorhombique. L'angle du prisme est de 101°,58′ d'après Rammelsberg, de 102°,40′ d'après Marignac. Mais les cristaux sont rarement déterminables.

Le tungstate neutre de soude est plus soluble à chaud qu'à froid. D'après Riche, 10 centimètres cubes d'eau dissolvent à

0°.............	4gr,092
15°.............	5gr,552
100°.............	12gr,414, 12gr,302

Les densités des solutions aqueuses de ce sel ont été déterminées par B. Franz (*Journ. für prak. Chem.* (2) IV, p. 238; *Bull. de la Soc. chim.*, XVI, p. 358).

P, poids du sel hydraté en centièmes.
D, densité à 24°,5.

P	D.	P.	D.
2..........	1,012	24..........	1,204
4..........	1,029	26..........	1,227
6..........	1,045	28..........	1,250
8..........	1,059	30..........	1,274
10..........	1,075	32..........	1,305
12..........	1,092	34..........	1,335
14..........	1,110	36..........	1,364
16..........	1,130	38..........	1,397
18..........	1,147	40..........	1,430
20..........	1,166	42..........	1,460
22..........	1,185	44..........	1,492

La formule NaO,TuO^3+2HO est justifiée par les analyses suivantes :

	Calculé.	Trouvé (Marignac).		(Riche).	(Forcher).
TuO^3	70,30	70,00	70,03	68,82	70,09
NaO............	18,79	18,82	18,91	19,83	18,87
2 HO..........	10,91	10,96	11,00	10,53	11,04
	100,00	99,78	99,94	99,18	100,00

Le tungstate neutre de soude est insoluble dans l'alcool : l'addition d'alcool, à une solution de ce sel, le précipite en effet, et les cristaux perdent leur transparence lorsqu'on les mouille avec ce liquide.

La dissolution du tungstate neutre de soude a une réaction fortement alcaline, soit au tournesol, soit au méthylorange. Lorsqu'on y verse de l'acide chlorhydrique, il arrive un moment où la liqueur devient acide, mais il n'est pas possible de saisir nettement le point de neutralité. Lorsqu'on verse goutte à goutte de l'acide chlorhydrique dans une dissolution chaude et concentrée de tungstate neutre, il se produit un précipité floconneux d'acide tungstique qui disparaît par l'agitation, et si l'on s'arrête lorsque la liqueur accuse une réaction franchement acide, il se dépose, par le refroidissement, du paratungstate de soude.

Le tungstate neutre, chauffé en présence d'un excès d'acide tungstique, peut en dissoudre des quantités considérables, et ces mélanges sont encore plus fusibles que le sel monosodique.

Tungstate neutre sodico-potassique $KO,2NaO,3TuO^3+14HO$. — Si l'on fond un équivalent de carbonate de potasse, deux équivalents de carbonate de soude et trois équivalents d'acide tungstique, et que l'on reprenne par l'eau, la solution concentrée laisse déposer de grands prismes hexagonaux très solubles de ce sel double. On obtient ce même sel lorsqu'on dissout l'acide tungstique dans une solution de potasse ou de carbonate de potasse renfermant de la soude (Ullik, *Journ. für prak. Chem.*, CIII, p. 147; *Bull. de la Soc. chim.*, XI, p. 50).

D'après Ullik, ce sel serait identique au tungstate

$$KO,TuO^3+5HO$$

décrit par Anthon.

Paratungstate de soude $5NaO,12TuO^3+28HO$. — Nous avons indiqué ci-dessus la préparation de ce sel. Beaux cristaux, le plus souvent un peu laiteux, mais quelquefois limpides et très éclatants. Prisme oblique non symétrique. Les cristaux sont souvent aplatis et offrent l'apparence de tables hexagonales; souvent aussi l'apparence est celle d'un prisme quadrangulaire terminé par un pointement à quatre pans (Marignac) :

mt............	127° 45′
pm............	112° 32′
pt............	109° 33′

Il perd une partie de son eau à 100 degrés (10,42 pour 100); il en perd encore 3,54 pour 100 par calcination. La perte totale est donc de 13,96 pour 100.

	Calculé.	Trouvé.	
	—	I	II
$12 TuO^3$........	77,38	77,48	77,325
$5 NaO$..........	8,61	8,54	8,632
$28 HO$...........	14,01	13,96	14,040
	100,00	99,98	99,997

21 équivalents d'eau sont chassés à 100 degrés (10,51 pour 100).

I. Moyennes des analyses de Marignac.
II. — — de Scheibler.

La formule adoptée par Marignac est celle de Laurent; Scheibler et Lotz avaient représenté ce sel par la formule :

$$3 NaO, 7 TuO^3 + 16 HO.$$

Si l'on détermine, comme l'a fait Marignac, la proportion d'acide carbonique chassé lorsqu'on fond ce sel, au rouge sombre, avec du carbonate de soude, on trouve que cette perte s'élève à 9,98 pour 100. D'après la formule de Laurent, cette perte devrait être de 9,95 et d'après la formule de Lotz et Scheibler, seulement de 9,72 pour 100 (Marignac).

Le paratungstate de soude exige environ douze fois son poids d'eau froide pour se dissoudre. Mais, lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau en vue de déterminer sa solubilité par refroidissement, on trouve les résultats les plus discordants : cette solubilité, tout d'abord beaucoup plus forte que celle qui a été déterminée à froid, diminue peu à peu, et tend vers sa valeur normale. Le sel se dédouble en effet, comme l'a établi Marignac, en un tungstate acide $3 NaO, 7 TuO^3 + 21 HO$ qui cristallise mêlé à du tungstate non altéré et en métatungstate de soude (?) qui se concentre dans les eaux mères sirupeuses incristallisables, ou d'une façon plus générale en métatungstate et tungstate neutre qui peuvent réagir lentement ensuite pour reproduire le paratungstate ou des composés intermédiaires.

Cette transformation, en présence de l'eau, se trouve accusée par les réactions qu'exerce la dissolution du paratungstate sur diverses matières colorantes (G. von Knorre, *Deuts. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 2362).

Une dissolution récemment faite à froid de paratungstate de soude est ***neutre*** vis-à-vis de la phénolphtaléine, car il suffit d'ajouter la plus petite quantité d'alcali pour produire une coloration rouge; si la liqueur est additionnée de méthylorange, il suffit d'une trace d'acide chlorhydrique pour la colorer en rose.

La dissolution est neutre également au tournesol et à l'acide rosolique ; avec ce dernier indicateur, notamment, la liqueur se colore en rouge, mais une trace d'acide fait disparaître la coloration.

Mais, si la dissolution du paratungstate a été soumise à l'ébullition pendant quelque temps, elle est très *acide* vis-à-vis de la phénolphtaléine, et très *alcaline* vis-à-vis du méthylorange. Et ce fait peut s'expliquer par le dédoublement du sel.

Le tungstate neutre, en effet, est *alcalin* vis-à-vis du méthylorange, et si l'on ajoute goutte à goutte de l'acide chlorhydrique, la liqueur ne se colore en rouge que lorsque la transformation en métatungstate est complète. Une dissolution de paratungstate, après avoir été soumise à une ébullition prolongée, et refroidie, se comporte de même, et le poids d'acide chlorhydrique qu'il est nécessaire d'ajouter pour colorer en rouge le méthylorange, vérifie très sensiblement la réaction :

$$3(5\,NaO,12\,TuO^3) = 7\,(NaO,4\,TuO^3) + 8\,(NaO,TuO^3),$$

aussi bien, d'ailleurs, que la réaction correspondante calculée en admettant pour le tungstate la formule $3\,NaO,7\,TuO^3 + Aq$.

Inversement, si l'on ajoute de la phénolphtaléine à une dissolution de métatungstate, on n'obtient tout d'abord aucune coloration ; mais, par addition de soude, la couleur rouge apparaît pour disparaître bientôt, et elle ne devient persistante qu'au moment où la transformation en tungstate neutre est complète.

D'ailleurs, on peut reproduire le paratungstate par la réaction du tungstate neutre sur le métatungstate; en mélangeant $5^{gr},8$ de métatungstate avec 2 grammes de tungstate monosodique dissous, et évaporant à 20 centimètres cubes, l'auteur a obtenu, au bout de quelques jours, des cristaux de paratungstate.

Desséché à une température peu élevée, le paratungstate se redissout dans l'eau sans subir d'altération. Mais, si on le chauffe jusqu'à la fusion, et si l'on reprend par l'eau, on dissout du paratungstate et du tungstate neutre et il reste un résidu blanc tout à fait insoluble ($NaO,4\,TuO^3$ d'après Scheibler). Mais, si l'on décompose le paratungstate au rouge sombre, le résidu insoluble renferme au moins 5 équivalents d'acide tungstique (Marignac).

En reprenant par l'eau froide le paratungstate fondu, on dissout du tungstate neutre, et un tétratungstate $NaO,4\,TuO^3$ reste comme résidu; ce sel acide se dissout cependant lentement dans l'eau froide, ou plus rapidement à 110-120 degrés, en se transformant en métatungstate (von Knorre).

Le mélange fondu de 1 équivalent de soude et de 2 équivalents d'acide tungstique, cristallise par le refroidissement ; en reprenant par l'eau, on isole des cristaux d'un bitungstate anhydre $NaO,2\,TuO^3$. Chauffé avec de l'eau, en tube scellé à 130-150 degrés, celui-ci se dissout totalement et la liqueur renferme alors un mélange de tungstate neutre et de métatungstate.

Paratungstate de soude $5\,NaO,12\,TuO^3 + 25\,HO$. — Ce sel se dépose lorsque l'on évapore la dissolution de paratungstate de soude à 60 ou 80 degrés.

Prismes rhomboïdaux obliques souvent aplatis suivant l'une des faces du prisme oblique :

mm	110° 12′
pm..............	114° 20′

Le sel perd à 100 degrés 9,45 à 9,58 pour 100 d'eau. La perte de 18 équivalents d'eau serait de 9,15 pour 100.

	Calculé.	Trouvé.	
$12\,TuO^3$.........	78,55	78,73	78,57
$5NaO$...........	8,75	8,72	8,74
$25HO$............	12,70	12,58	12,67
	100,00	100,03	99,98

(Marignac.)

Paratungstate de soude $5\,NaO,12\,TuO^3+21\,HO$. — Se forme lorsqu'on évapore la solution du paratungstate de soude à 100 degrés.

Octaèdres du système triclinique.

	Calculé.	Trouvé.
$12\,TuO^3$..........	80,18	80,10
$5NaO$............	8,93	8,96
$21\,HO$.............	10,89	10,93
	100,00	99,99

Il perd 15 équivalents d'eau à 100 degrés (Marignac).

Tungstate acide $3\,NaO,7\,TuO^3+21\,HO$. — Ce sel se dépose par évaporation ou refroidissement d'une solution de paratungstate de soude modifiée par l'ébullition. Il est mélangé de paratungstate ordinaire, mais il se distingue de ce dernier par l'apparence prismatique allongée et le groupement bacillaire des cristaux.

Prismes doublement obliques, striés longitudinalement.

Fond sous l'action de la chaleur, dans son eau de cristallisation, puis se dessèche et se comporte comme le paratungstate. A 100 degrés, 14 pour 100 d'eau sont chassés, soit 17 équivalents (13,98 pour 100).

La composition du sel desséché est :

	Calculé.	Trouvé.
$7\,TuO^3$...........	89,72	89,65
$3NaO$............	10,28	10,17
	100,00	99,82

Lorsqu'on le redissout dans l'eau et qu'on fait cristalliser la dissolution, il repasse en partie à l'état de paratungstate ordinaire et l'eau mère paraît ren-

fermer un peu de tungstate neutre. Marignac, qui a étudié ce sel et les deux transformations inverses qui accompagnent sa formation et sa décomposition, représente ces deux dernières réactions par les formules :

$$5(5NaO,12TuO^3) = 8(3NaO,7TuO^3) + NaO,4TuO^3.$$
$$7(3NaO,7TuO^3) = 4(5NaO,12TuO^3) + NaO,TuO^3.$$

Tungstate acide $2NaO,5TuO^3+11HO$. — Prismes rhomboïdaux obliques :

mm	124°
pm	115°
Angle plan de la base...	117° 36′

Marignac a trouvé ce sel au milieu de cristaux de paratungstate, mais n'a pu le reproduire à volonté.

	Calculé.	Trouvé. I	II	III
$5TuO^3$............	78,27	77,88	77,96	78,45
$2NaO$............	8,37	8,39	8,61	8,50
$11HO$............	13,36	13,53	14,01	13,59
	100,00	99,80	100,58	100,54

I. Analyse par Marignac.
II et III. Analyse par J. Lefort.

J. Lefort a préparé un sel dont la composition est la même que celle du composé étudié par Marignac et l'a décrit sous le nom de ***tungstate acide de soude intermédiaire***. En versant une solution saturée de tungstate neutre de soude dans un excès d'acide acétique cristallisable, et à froid, on obtient un précipité blanc, amorphe, un peu soluble dans l'eau, qu'on lave à l'alcool faible. La dissolution bouillante fournit par refroidissement des cristaux en prismes obliques, inaltérables à l'air ; à 15 degrés, 100 parties d'eau en dissolvent 16 parties.

Tungstate acide $3NaO,7TuO^3+16HO$. — Marignac a obtenu une fois une abondante cristallisation de ce sel dans une dissolution de paratungstate de soude renfermant du carbonate.

Prisme doublement oblique :

mt	120° 10′
pm...............	122° 10′
pt	116° 30′

	Calculé.	Trouvé (moyenne).
$7TuO^3$...........	77,41	77,26
$3NaO$............	8,86	8,81
$16HO$............	13,73	13,98
	100,00	100,05

Il perd 12 équivalents d'eau à 100 degrés (10,50 pour 100). Lorsqu'on le redissout dans l'eau, il se transforme en paratungstate ordinaire.

Bitungstate $2\,TuO^3,NaO+6\,HO$. — D'après J. Lefort, une dissolution de tungstate neutre de soude additionnée de quelques gouttes de tournesol vire au rouge lorsqu'on y verse 1/2 équivalent d'acide acétique. Au bout de quelques jours la dissolution laisse déposer des cristaux prismatiques allongés à base de parallélogramme. D'après les analyses données par J. Lefort, ce sel aurait la composition d'un bitungstate :

	Calculé.	Trouvé.	
$2\,TuO^3$	73,19	74,05	73,48
NaO	9,80	9,90	9,65
$6\,HO$	17,01	17,24	16,93
	100,00	100,19	100,06

100 parties d'eau à 15 degrés dissolvent 13 parties de ce sel.

Tritungstate $3\,TuO^3,NaO+4\,HO$. — Ce sel se forme, suivant J. Lefort, lorsqu'on verse goutte à goutte une solution concentrée de bitungstate dans l'acide acétique cristallisable étendu de son poids d'eau et bouillant. Il se produit un dépôt blanc poisseux, soluble dans son poids d'eau. L'évaporation lente de sa dissolution sous une cloche donne de petits prismes très allongés.

	Calculé.	Trouvé.	
$3\,TuO^3$	83,86	83,21	83,54
NaO	7,47	7,87	7,62
$4\,HO$	8,67	8,19	8,36
	100,00	99,27	99,52

En fondant 1 équivalent de tungstate neutre et 2 équivalents d'acide tungstique, et reprenant par l'eau bouillante, G. von Knorre a obtenu un résidu insoluble de composition $NaO,5\,TuO^3$. Ce composé se dissout incomplètement dans l'eau à 150 degrés.

Hexatungstates. — Lorsqu'on fait bouillir l'hydrate tungstique avec la dissolution d'un tungstate alcalin pour donner naissance à un métatungstate, jamais on ne parvient à le dissoudre complètement. Une grande partie reste sous forme d'un tungstate presque insoluble, blanc, identique probablement au précipité que l'on obtient en versant dans les tungstates alcalins un acide étendu.

Marignac a trouvé, pour la composition d'un produit obtenu par l'ébullition prolongée de l'acide tungstique avec le paratungstate de soude, les nombres suivants :

Acide tungstique.....	83,97
Soude..............	3,93
Eau................	11,90
	99,80

Ces nombres s'accordent assez bien avec la formule :

$$6TuO^3,NaO + 9HO.$$

Octotungstate $8TuO^3,NaO+12HO$. — Lorsqu'on ajoute de l'acide nitrique ou chlorhydrique à une dissolution de métatungstate de soude et que l'on fait cristalliser, ce sel se dépose en cristaux clinorhombiques. (Ullik, *Journ. für prak. Chem.*, CIII; *Bull. de la Soc. chim.*, XI, p. 50).

En fondant le métatungstate de soude au rouge clair, G. von Knorre a obtenu, en reprenant par l'eau qui dissout du tungstate neutre, un résidu cristallin de composition $NaO,8TuO^3$.

Combinaisons des tungstates de soude avec les acides citrique et tartrique (J. Lefort). — Lorsqu'on verse un grand excès d'acide citrique dans une dissolution concentrée de tungstate neutre de soude, on obtient des houppes cristallines formées de prismes obliques aciculaires, solubles dans vingt parties d'eau à 15 degrés, dont la composition serait :

$$2TuO^3,NaO + 4C^{12}H^6O^{12}.$$

Lorsqu'on verse de l'acide tartrique dans une dissolution de tungstate neutre de soude, on doit verser un demi-équivalent d'acide pour que la dissolution soit neutre au tournesol. Mais il ne se sépare pas de composé insoluble. J. Lefort a supposé qu'il se formait, dans cette réaction, un *tartrotungstate* de soude incristallisable dont la composition serait :

$$2TuO^3,NaO+C^8H^5NaO^{12}.$$

Paratungstates ammoniaco-sodiques (Marignac). — En faisant cristalliser un mélange des paratungstates de soude et d'ammoniaque (le premier étant en léger excès), Marignac a obtenu deux sels. Ils ne peuvent être purifiés par cristallisation, car ils se décomposent par l'eau et la liqueur laisse déposer du paratungstate d'ammoniaque.

1° Lamelles nacrées rhomboïdales très minces.

La soude et l'ammoniaque sont entre elles dans le rapport de 1 : 3. La formule peut s'exprimer ainsi :

$$5\left(\frac{1}{4}NaO + \frac{3}{4}AzH^4O\right), 12TuO^3 + 12HO.$$

2° Ce sont également des lamelles nacrées très minces différant des précédentes par leurs angles, et dont la composition correspond assez exactement avec la formule :

$$3\,AzH^4O,2\,NaO,12\,TuO^3 + 15\,HO.$$

Lotz (*Ann. Chem. Pharm.*, t. XCI, p. 56) a décrit deux sels doubles, auxquels il attribue des formules différentes des précédentes :

$$NaO,2\,AzH^4O,7\,TuO^3 + nAq.$$

et

$$3\,NaO,7\,TuO^3 + 4(3\,AzH^4O,7\,TuO^3) + 14\,HO.$$

Le premier composé avait été obtenu en mélangeant des dissolutions chaudes et concentrées de tungstate neutre de soude et de chlorhydrate d'ammoniaque à équivalents égaux ; les cristaux, débarrassés de leur eau mère, avaient été soumis à une nouvelle cristallisation et séchés.

Plus récemment, von Knorre (*Deut. Chem. Gesell.*, t. XIX, p. 819) a répété les expériences de Lotz en chauffant les deux dissolutions à 70 degrés environ, et obtenu ainsi des paillettes nacrées dont la composition correspond, en effet, à la formule de Lotz :

$$NaO,2\,AzH^4O,7\,TuO^3 + 9\,HO.$$

La composition centésimale diffère peu de celle qui a été obtenue par l'analyse du premier sel de Lotz, et du second sel de Marignac.

Le second sel obtenu par Lotz avait été préparé en mélangeant deux dissolutions bouillantes renfermant 1 équivalent de tungstate neutre pour 2 équivalents de chlorhydrate d'ammoniaque. L'expérience a été répétée par von Knorre, qui obtint, après un abondant dégagement d'ammoniaque, un dépôt de paillettes nacrées qui, soumises à une nouvelle cristallisation et séchées à l'air libre, correspondaient à la formule

$$NaO,4\,AzH^4O,12\,TuO^3 + 13\,HO.$$

Cette formule représente, d'ailleurs, assez bien les analyses faites par Lotz et par Marignac, pour son premier sel.

W. Gibbs (*Am. Chem. Journ.*, t. VII, p. 236-238) a décrit deux sels doubles :

$$NaO,4\,AzH^4O,12\,TuO^3 + 14\,HO$$

et

$$3\,NaO,4\,AzH^4O,16\,TuO^3 + 18\,HO.$$

Le premier était obtenu en chauffant de l'acide phosphorique sirupeux et de l'alcool absolu à 80 degrés pendant une demi-heure, mélangeant au bout de

vingt-quatre heures avec un excès d'ammoniaque et versant ensuite dans une dissolution de paratungstate de soude. La matière ainsi obtenue paraît identique à celle qui a été décrite par Knorre avec 13 HO. Le second sel a été obtenu en chauffant de la glycérine avec de l'acide phosphorique glacial, neutralisant par l'ammoniaque et versant ensuite dans une dissolution de paratungstate de soude. La formule de ce sel pourrait être aussi bien (Knorre) :

$$2\,NaO,3\,AzH^4O,12\,TuO^3 + 18\,HO.$$

Paratungstates sodico-potassiques (Marignac). — Lorsqu'on fait cristalliser des dissolutions des deux paratungstates en proportions à peu près équivalentes, il se dépose successivement :

1° Du paratungstate de potasse ;
2° Un premier sel double ;
3° Un second sel double ;
4° Du paratungstate de soude ordinaire.

Premier sel. — Petits cristaux en lames rhomboïdales :

$$NaO,4\,KO,12\,TuO^3 + 15\,HO.$$

Deuxième sel. — Octaèdres obliques non symétriques :

$$5\left(\frac{3}{11}\,KO + \frac{8}{11}\,NaO\right),\ 12\,TuO^3, + 25\,HO.$$

Paratungstate sodico-barytique (Scheibler). — Lorsque dans une dissolution bouillante de paratungstate de soude on verse peu à peu de l'eau de baryte tant que le précipité se redissout par l'agitation, il se dépose, par refroidissement, un précipité grenu qui sous le microscope paraît formé de lames rhomboïdales.

Sa composition serait représentée par la formule :

$$2\,NaO,BaO,7\,TuO^3 + 14\,HO \quad \text{(Scheibler)};$$

ou mieux :

$$3\,NaO,2\,BaO,12\,TuO^3 + 24\,HO \quad \text{(Marignac)}.$$

TUNGSTATES DE LITHINE.

Tungstate neutre LiO,TuO^3. — Ce sel a été préparé par C. Gmelin, en faisant bouillir de l'acide tungstique avec du carbonate de lithine ; la liqueur évaporée laisse déposer des prismes courts qui paraissent rhombiques ; ils sont assez solubles dans l'eau.

Ce même sel avait été obtenu par Anthon, en fondant l'acide tungstique avec le carbonate de lithine, et reprenant par l'eau ; la réaction de ce sel est alcaline.

Paratungstate $5LiO,12TuO^3 + 33HO$. — Scheibler a préparé un paratungstate par addition d'acide tungstique hydraté à une dissolution de carbonate de lithine. Si la dissolution est sensiblement neutre au tournesol, elle laisse déposer, par évaporation lente au-dessus de l'acide sulfurique, des tables ou des prismes rhombiques volumineux, inaltérables à l'air. Ce sel est beaucoup plus soluble que les sels correspondants de soude et de potasse. Scheibler admettait la formule $3LiO,7TuO^3 + 19HO$; mais l'analyse correspond tout aussi bien à la formule du paratungstate adoptée par Marignac.

Tétratungstate. — En fondant 5 équivalents de carbonate de lithine avec 12 équivalents d'acide tungstique, et reprenant par l'eau, G. von Knorre a obtenu un résidu formé d'aiguilles cristallines, dont la composition est celle d'un tétratungstate $LiO,4TuO^3$.

TUNGSTATES DE CHAUX.

Tungstate neutre CaO,TuO^3. — Par voie humide, et par double décomposition entre une dissolution de tungstate de soude neutre et une dissolution d'un sel de chaux, on obtient un précipité amorphe dont la composition est celle du tungstate neutre CaO,TuO^3.

Par voie sèche, Manross a préparé un tungstate monobasique de chaux, bien cristallisé, identique au tungstate de chaux naturel, la *schéelite* CaO,TuO^3. Manross fondait un mélange de tungstate de soude et de chlorure de calcium anhydre. Lorsqu'on reprenait par l'eau, après refroidissement, la masse fondue, il restait de petits cristaux octaédriques appartenant au système quadratique.

		Calculé.	Trouvé.
CaO............	20	19,44	19,45
TuO^3...........	106	80,56	80,55
	126	100,00	100,00

Michel (*Bull. de la Soc. Min.*, 1879, p. 142), a reproduit la schéelite en fondant 1 partie de tungstate de soude, 1 partie 1/2 de chlorure de calcium et 2 parties de chlorure de sodium au rouge vif, ou en fondant le wolfram avec un excès de chlorure de calcium.

En fondant du tungstate de chaux précipité avec un excès de sel marin, on obtient également la schéelite (Cossa).

Enfin, Debray (*Comptes rendus*, LV, p. 287) a obtenu la même matière en faisant passer, au rouge vif, un courant de gaz chlorhydrique, sur un mélange de tungstate de chaux et de chaux vive. Les cristaux sont enveloppés de chlorure de calcium fondu qu'un lavage à l'eau élimine facilement.

Tungstates acides. — Les précipités que l'on obtient par voie de double décomposition entre deux dissolutions de chlorure de calcium et de paratungstate de soude, sont mal déterminés. D'après von Knorre (*Deut. Chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 326), lorsqu'on verse une dissolution chaude de paratungstate de soude dans une solution chaude de chlorure de calcium, employée en excès, on obtient un précipité blanc homogène, légèrement soluble dans l'eau bouillante, qui, séché à l'air, aurait pour composition :

$$3\,CaO, 7\,TuO^3 + 18\,HO.$$

Un précipité blanc amorphe obtenu par J. Lefort, en mélangeant la dissolution du tritungstate de soude avec l'acétate de chaux, avait donné, après déshydratation, la composition d'un tritungstate $CaO, 3\,TuO^3$.

La solution du tritungstate de soude donne avec le chlorure de calcium, d'après J. Lefort, un précipité qui a comme composition : $CaO, 3\,TuO^3$.

TUNGSTATES DE BARYTE.

Tungstate neutre BaO,TuO^3. — Geuther et Forsberg ont obtenu le tungstate neutre de baryte en fondant 2 parties de tungstate neutre de soude, 7 parties de chlorure de baryum, et 4 parties de sel marin.

Octaèdres qui, d'après les mesures de Michel, appartiennent au système quadratique.

Zettnow prépare ce tungstate neutre, par voie humide, en précipitant par le chlorure de baryum une solution de paratungstate de soude préalablement additionnée d'une quantité d'acide acétique telle qu'elle ne précipite plus par l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi un précipité volumineux.

$$BaO,TuO^3 + 5/2\ Aq.$$

Pour préparer le tungstate monobarytique, Scheibler prépare d'abord le paratungstate sodico-barytique (voy. ci-dessus p. 153) : l'eau mère additionnée d'eau de baryte laisse précipiter un sel renfermant encore de la soude.

Une dissolution chaude de paratungstate de soude donne, lorsqu'on la verse dans une dissolution chaude de chlorure de baryum, un précipité blanc qui, d'après von Knorre, est parfaitement homogène. Le précipité est grenu, cristallin, peu soluble dans l'eau bouillante ; séché à l'air libre, sa composition est représentée par la formule $3\,BaO, 7\,TuO^3 + 16\,HO$; il perd 8,80 pour 100 d'eau à 100 degrés. Séché sur l'acide sulfurique, il retient $8\,HO$.

Tungstates acides. — D'après Zettnow, si l'on ajoute à la dissolution du paratungstate de soude assez d'acide phosphorique pour que la liqueur ne précipite plus par l'acide chlorhydrique, et si l'on y verse ensuite de l'acide chlor-

hydrique et du chlorure de baryum, le précipité qui se forme a comme composition :

$$BaO,8TuO^3 + 8Aq.$$

Le sel obtenu par Zettnow n'aurait pas, d'après Scheibler, une composition constante.

Lorsqu'on redissout dans l'eau pure le métatungstate de baryte, il se dépose une poudre blanche qui, d'après Scheibler, a la composition d'un tritungstate : $BaO, 3TuO^3, 6HO$.

En précipitant la dissolution du tritungstate de soude par l'acétate de baryte, J. Lefort a obtenu un dépôt amorphe qui, déshydraté, avait la composition d'un tritungstate $BaO, 3TuO^3$. — L'eau bouillante le décompose en bitungstate insoluble et quadritungstate soluble.

Par double décomposition entre le sel $5TuO^3,2NaO$ et l'acétate de baryte, J. Lefort a observé la formation d'un précipité blanc $5TuO^3, 2BaO$.

TUNGSTATES DE STRONTIANE.

Tungstate neutre SrO, TuO^3. — Ce sel s'obtient par voie sèche, comme les tungstates de chaux et de baryte : on fond 1 partie de tungstate neutre de soude, 2 parties de chlorure de strontium, et 2 parties de chlorure de sodium (Schultze).

Octaèdres quadratiques (Schultze; Michel).

En précipitant le paratungstate de soude par un sel de strontium, Lotz a obtenu un précipité blanc, amorphe, auquel il attribue la composition :

$$3SrO,7TuO^3 + 4HO.$$

Cependant, d'après Anthon, le sel ainsi obtenu serait :

$$SrO,2TuO^3 + 4HO.$$

En ajoutant une dissolution chaude de paratungstate de soude à une dissolution chaude de chlorure de strontium employée en excès, von Knorre a obtenu un précipité blanc, cristallin, qui, séché à l'air, a pour composition : $3SrO, 7TuO^3 + 16HO$.

TUNGSTATES DE MAGNÉSIE.

Tungstate neutre MgO,TuO^3. — Geuther et Forsberg ont préparé ce sel, par voie sèche, en fondant au fourneau à vent, dans un creuset de porcelaine :

Tungstate de soude........	1 partie.
Chlorure de magnésium.....	2 —
Sel marin.................	2 —

En reprenant par l'eau, on met à nu de petits cristaux prismatiques très brillants. D'après Michel qui a étudié, au point de vue de leur forme cristalline, les tungstates monobasiques obtenus par cette méthode, ces cristaux sont orthorhombiques.

Le tungstate de magnésie $MgO,TuO^3 + 7HO$ a été décrit par Ullik. Ce dernier l'obtenait en chauffant de l'acide tungstique hydraté avec du carbonate de magnésie et de l'eau; la solution laisse déposer tout d'abord une substance blanche qui n'a pas été étudiée, puis des prismes d'un éclat vitreux, mamelonnés, très solubles dans l'eau et donnant, par la fusion au rouge, le sel anhydre.

Tungstate acide. — Un paratungstate présentant la composition : $3MgO,7TuO^3 + 24HO$ a été décrit par von Knorre (*Deut. Chem. Gesell.*, t. XIX, p. 819). C'est un sel blanc, cristallin, très peu soluble dans l'eau, obtenu en mélangeant deux dissolutions renfermant, l'une 1 équivalent de paratungstate de sodium, l'autre 3 équivalents de sulfate de magnésie, et concentrant.

Paratungstate ammoniaco-magnésien. — Si l'on verse du sulfate de magnésie dans une dissolution bouillante de paratungstate d'ammoniaque, il se forme par le refroidissement un précipité cristallin qui paraît homogène.

Marignac représente la composition de ce sel par la formule

$$2AzH^4O,3MgO,12TuO^3 + 24HO.$$

Lotz a décrit un sel double de composition

$$AzH^4O,2MgO,7TuO^3 + 10HO.$$

Bien qu'il ait été obtenu par un procédé différent (en mélangeant les deux paratungstates) et qu'il ne fût pas parfaitement homogène, ce sel paraît identique au précédent et la formule adoptée par Marignac représente mieux les résultats fournis par l'analyse.

Paratungstate sodico-magnésien. — Un sel double

$$3NaO,3MgO,14TuO^3 + 33HO$$

a été décrit par G. von Knorre (*loc. cit.*). Il a été obtenu en mélangeant deux dissolutions chauffées à 70 degrés et renfermant des équivalents égaux de paratungstate de soude et de sulfate de magnésie. Du paratungstate de soude se dépose, puis une masse cristalline blanche qui a été épuisée à l'eau bouillante, et séchée à l'air libre.

Tritungstate de magnésie. — Le tritungstate de soude et l'acétate de magnésie en solutions étendues ou concentrés ne forment pas de précipité par leur mélange;

mais, si l'on verse la liqueur dans l'alcool, on obtient un précipité blanc, se rassemblant après plusieurs heures en une masse blanche, poisseuse, soluble dans l'eau. Lavé à l'alcool et desséché au bain-marie, ce précipité a pour formule :

$$MgO,3TuO^3 + 4HO.$$

(J. Lefort.)

TUNGSTATES DE ZINC.

Tungstate neutre ZnO,TuO^3. — Geuther et Forsberg ont préparé le tungstate neutre de zinc en fondant au rouge vif le mélange suivant :

Tungstate neutre de soude....	1 partie.
Chlorure de zinc............	2 —
Sel marin............	2 —

Les cristaux obtenus par cette méthode appartiennent au système orthorhombique (Michel).

Paratungstate ammoniaco-zincique. — Lorsqu'on ajoute du paratungstate d'ammoniaque à une solution de sulfate de zinc, il se produit un précipité peu soluble à froid, un peu plus soluble dans l'eau bouillante, formé de fines aiguilles blanches.

L'ammoniaque et l'oxyde de zinc sont contenus dans ce sel dans le rapport de 2 à 1 et, d'après Lotz, sa composition est représentée par la formule

$$2\,ZnO, AzH^4O, 7\,TuO^3 + 13\,HO.$$

Paratungstates sodico-zinciques. — De fines aiguilles d'un sel double

$$NaO, 2ZnO, 7\,TuO^3 + 15\,HO$$

ont été obtenues par von Knorre en mélangeant deux dissolutions bouillantes renfermant 1 équivalent de paratungstate de soude et 2 équivalents de sulfate de zinc.

Le même sel préparé à 60 degrés renferme 21 HO.

TUNGSTATES DE CADMIUM.

Tungstate neutre CdO,TuO^3. — Préparé par Geuther et Forsberg en fondant au rouge vif :

Tungstate neutre de potasse...	4 parties.
Chlorure de cadmium.........	11 —
Chlorure de sodium..........	16 —

Petits cristaux incolores du système quadratique (Michel).

Paratungstate ammoniaco-cadmique.—Précipité blanc volumineux obtenu par Lotz par double décomposition, entre le sulfate de cadmium et le paratungstate d'ammoniaque :

$$4(3CdO,7TuO^3) + 3AzH^4O,7TuO^3 + 35HO.$$

Paratungstate sodico-cadmique. — En mélangeant à 80 degrés deux dissolutions renfermant équivalents égaux de paratungstate de soude et de sulfate de cadmium, von Knorre a obtenu un précipité blanc cristallin

$$NaO,2CdO,7TuO^3 + 18HO.$$

TUNGSTATES DE CÉRIUM.

Le précipité que l'on obtient en mélangeant des poids équivalents d'un sel de cérium et de tungstate neutre de soude, a la composition d'un tungstate neutre $CeO,TuO^3 (Ce=47)$ ou $CeO^3,3TuO^3 (Ce=141)$. En fondant ce tungstate de cérium amorphe seul ou avec du chlorure de potassium, Cossa et Zecchini ont obtenu un tungstate cristallin dont la forme a été déterminée par Q. Sella ; ce sel est isomorphe avec la schéelite.

Le tungstate cristallisé CeO,TuO^3 a été obtenu par P. Didier (*Comptes rendus*, t. CII, p. 824) en projetant de l'oxyde céroso-cérique dans un paratungstate de soude fondu, l'oxyde étant en quantité insuffisante pour saturer l'excès d'acide. L'eau sépare une poudre cristalline jaunâtre formée d'octaèdres analogues aux cristaux de schéelite. P. Didier a obtenu le même sel en octaèdres plus brillants et plus gros, en fondant le tungstate céreux précipité avec du chlorure de sodium à l'abri de l'air.

Le même auteur a préparé un tungstate double $NaO,TuO^3 + CeO,TuO^3$ (masse cristalline ayant l'aspect des cristaux de soufre) en dissolvant le tungstate céreux précipité dans le tungstate neutre de soude fondu.

Chlorotungstates.—Dans la séance de la Société chimique du 3 février 1875 (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXIII, p. 194), Radominski annonçait qu'il avait obtenu un chlorotungstate de cérium en lames hexagonales rouges, renfermant du lanthane et du didyme. Mais aucune indication n'a été donnée ni sur le mode de préparation, ni sur la composition de cette matière.

L'étude de la réaction exercée par le chlorure de cérium sur le tungstate de soude a été reprise par P. Didier, qui a pu préciser les conditions dans lesquelles il faut se placer pour obtenir des produits définis ; deux chlorotungstates de cérium ont été étudiés :

$3(CaO,TuO^3) + CeCl$. — En maintenant en fusion, à l'abri de toute action réductrice ou oxydante (dans un tube de porcelaine et dans une atmosphère d'azote) un mélange de 1 partie de tungstate neutre de soude et de 1 partie de chlorure de cérium anhydre parfaitement pur, on isole, après refroidissement et lixiviation, des cristaux jaune de miel. Ce sont des prismes orthorhombiques striés

longitudinalement sans pointements nets; D=6,1. Ce sel n'a aucun rapport avec celui qui avait été obtenu par Radominski.

$(Ce^3O^2Cl)^3, 2TuO^3$. — L'expérience précédente répétée avec un excès de chlorure de cérium fournit des prismes hexagonaux réguliers, rouges; D=6,5. Ces cristaux sont facilement attaquables par les acides.

L'analyse donne :

	Trouvé. I	Trouvé. II	Calculé.
9 Ce	52,06	52,20	52,25
6 O	5,76	6,00	5,93
3 Cl	13,90	13,03	13,16
$2 TuO^3$	28,10	28,70	28,66
	99,82	99,93	

La formule adoptée répond le mieux aux résultats de l'analyse. D'ailleurs il est probable que l'oxychlorure de cérium et peut-être l'oxychlorure de tungstène jouent un rôle dans la constitution de ce corps: il se forme, en effet, pendant la réaction, de grandes quantités d'oxychlorure de cérium dont les lamelles emprisonnent les cristaux du sel rouge, et il se volatilise toujours du chlorure ou de l'oxychlorure de tungstène.

Ce composé a été reproduit également, par la méthode de H. Debray, c'est-à-dire en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux sur un mélange d'oxyde céroso-cérique et d'acide tungstique chauffé au rouge dans une nacelle et un tube de porcelaine.

TUNGSTATES DE DIDYME.

Par double décomposition entre le paratungstate de soude et un sel de didyme, Fr. Smith a obtenu un précipité auquel il assigne la formule $DiO,TuO^3 (Di=47,4)$ ou $DiO^3,3TuO^3 (Di=142,3)$.

Ce précipité, chauffé avec du sel marin, se transforme en petits cristaux aune rougeâtre, isomorphes avec la schéelite (Cossa, *Atti della R. Acad. dei Lincei*, t. III, p. 17, et *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 990).

En fondant du tungstate de chaux précipité, avec du sel marin mélangé d'une petite quantité de tungstate de didyme, Cossa a obtenu des cristaux de schéelite offrant les raies d'absorption du didyme, comme les cristaux naturels de Traversalla.

TUNGSTATES DES TERRES RARES.

De nombreux tungstates doubles de sodium et des terres rares ont été obtenus par M. Högbom (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XLII, p. 2), par la dissolution des oxydes et de l'acide tungstique soit dans le tungstate de soude fondu, soit dans

le sel marin. Le mélange chauffé au rouge vif jusqu'à formation d'une masse liquide est ensuite maintenu au rouge sombre; les sels se séparent dans ces conditions en cristaux microscopiques. Tous ces sels sont insolubles dans l'eau; tous appartiennent au système tétragonal.

Tungstates de soude et de didyme $3NaO,DiO^3,6TuO^3$. — (Di = 142,3). Par fusion dans le tungstate de soude; poudre violet rouge, cristaux microscopiques formés du prisme quadratique surmonté de l'octaèdre.

$NaO,DiO^3,4TuO^3$. — Préparé par fusion dans le sel marin, ou dans un mélange de sel et de tungstate; octaèdres quadratiques.

Tungstates de soude et de lanthane $4NaO,LaO^3,7TuO^3$. — Octaèdres quadratiques combinés au prisme et modifiés par le plan de base; obtenus par fusion avec le tungstate de soude.

$3NaO,2LaO^3,9TuO^3$. — Préparé avec un mélange de chlorure de sodium et de tungstate de soude; octaèdres quadratiques.

Tungstate de soude et d'yttrium $4NaO,YO^3,TuO^3$. — Se forme avec le tungstate de soude seul ou mélangé avec du chlorure de sodium.

Tungstate de soude et de cérium $4NaO,CeO^3,7TuO^3$. — Préparé avec le tungstate de soude.

Tungstate de soude et de samarium $3NaO,2SmO^3,9TuO^3$. — L'oxyde de samarium se dissout difficilement dans le chlorure de sodium en présence de l'acide tungstique; sel de couleur brune, cristallisé sous des formes quadratiques, mais souillé d'un peu d'oxyde de samarium.

Tungstate de soude et d'erbine $3NaO,2ErO^3,9TuO^3$. — Obtenu comme le sel précédent; poudre rose cristalline.

Tungstate de soude et de thorium $2NaO,ThO^2,3TuO^3$. — Le mélange d'oxyde de thorium et d'un excès d'acide tungstique se dissout difficilement dans le tungstate de soude; cristaux microscopiques quadratiques.

TUNGSTATES DE MANGANÈSE.

Tungstate neutre MnO,TuO^3. — Ce sel s'obtient en gros cristaux de couleur grenat lorsqu'on chauffe au rouge vif, dans un creuset de porcelaine, 1 partie de tungstate de soude, 2 parties de chlorure de manganèse anhydre et 2 parties de sel marin. Un refroidissement lent favorise le développement des cristaux (Geuther et Forsberg).

Prismes rhomboïdaux droits portant les faces h^1, g^1, m et a^2.

mm..........	100° 24′ 39″
mh^1..........	140° 19′ 48″
mg^1....	129° 44′ 40″
a^2a^2..........	125° 5′8 20″

Les cristaux sont transparents et le plan des axes optiques est perpendiculaire à g^1 (Groth et Arzruni).

$$D = 6{,}7.$$

Le tungstate artificiel est identique au produit naturel la *hübnérite*.

Paratungstate sodico-manganeux. — Von Knorre a obtenu le sel

$$3NaO, 3MnO, 14TuO^3 + 36HO$$

sous la forme d'un précipité blanc jaunâtre, en évaporant, à 70 degrés, une dissolution renfermant équivalents égaux de paratungstate de soude et de sulfate de manganèse.

Tritungstate manganeux $3TuO^3, MnO, 5HO$. — Aucun précipité ne se forme lorsque l'on mélange des dissolutions d'acétate de manganèse et de tritungstate de soude; la liqueur prend seulement une teinte jaune. Si l'on ajoute de l'alcool, on obtient un précipité blanc jaunâtre qui se ramasse peu à peu en une masse pâteuse de tritungstate, que l'eau froide et surtout l'eau bouillante décomposent en bi et quadritungstate (J. Lefort).

TUNGSTATES DE FER. — TUNGSTATES DE FER ET DE MANGANÈSE.

Tungstates ferreux FeO, TuO^3. — Geuther et Forsberg l'ont obtenu en cristaux bien développés en chauffant dans un creuset de porcelaine, au fourneau à vent, le mélange suivant :

Tungstate neutre de soude....	1 partie.
Chlorure ferreux............	2 —
Sel marin.................	2 —

Longs prismes à pointements surbaissés d'un noir violacé, opaques; $D = 7{,}1$.

M. Debray a obtenu le même produit en chauffant, au rouge blanc, dans un courant de gaz chlorhydrique, un mélange d'acide tungstique et d'oxyde de fer. La forme des cristaux est celle du *wolfram* naturel.

Dans la nature, le tungstate de protoxyde de fer n'existe pas à l'état isolé :

le *wolfram* est un tungstate double de protoxyde de fer et de manganèse. La *hübnérite* (MnO,TuO^3) et le tungstate de protoxyde de fer (FeO,TuO^3) sont donc les deux constituants de ce groupement isomorphique. Il était intéressant de reproduire un certain nombre de ces tungstates doubles compris entre les deux limites extrêmes, le tungstate de manganèse pur et le tungstate de fer, et présentant une analogie de composition avec les wolframs naturels. Et la question présentait surtout un intérêt au point de vue cristallographique : d'après G. Rose, le wolfram est orthorhombique ; d'après Des Cloizeaux, il est monoclinique ; d'autre part, la hübnérite, soit naturelle, soit artificielle, est monoclinique.

Tungstate ferro-manganeux. — Geuther et Forsberg, en fondant, en présence du sel marin, du tungstate de soude additionné d'un mélange en proportions différentes de chlorures de fer et de manganèse anhydres, ont obtenu ainsi des produits bien cristallisés, noirs lorsque le fer dominait, bruns lorsque c'était le manganèse, et dont la composition variait de

$$\left.\begin{matrix} 7Mn \\ Fe \end{matrix}\right\} 8TuO^3 \quad \text{à} \quad \left.\begin{matrix} Mn \\ 7Fe \end{matrix}\right\} 8TuO^3.$$

Groth et Arzruni ont vérifié qu'un wolfram artificiel de composition

$$\left.\begin{matrix} \frac{2}{5}\,MnO \\ \frac{3}{5}\,FeO \end{matrix}\right\} TuO^3$$

était cristallisé en prismes orthorhombiques et portait les faces h^1, g^1, m, e^1.

Tungstates ferreux. — En mélangeant des dissolutions d'acétate ferreux et de tungstate neutre ou de bitungstate de soude, on obtient des précipités qui ont la composition du tungstate neutre et du bitungstate de protoxyde de fer ; mais ils s'oxydent à l'air et ne peuvent être obtenus à l'état de pureté (J. Lefort).

Tritungstate ferreux $FeO,3TuO^3,4HO$. — En versant dans un excès d'alcool un mélange de deux dissolutions d'acétate ferreux et de tritungstate de soude, J. Lefort obtient un précipité rougeâtre qui se rassemble en une masse pâteuse brune de tritungstate.

Tungstates ferriques. — Par double décomposition entre une solution d'un sel ferrique et un tungstate de soude, J. Lefort a obtenu des précipités amorphes qu'il décrit comme des tungstates ferriques.

$3TuO^3,2Fe^2O^3,6HO$. — Précipité couleur chamois obtenu en précipitant l'acétate ferrique par le tungstate neutre de soude. Soluble dans environ 300 parties d'eau à $+15$ degrés.

$2TuO^3,Fe^2O^3,4HO$. — L'acétate ferrique et le bitungstate de soude donnent

un précipité jaune brun, soluble dans environ 50 parties d'eau à $+15$ degrés et qui présente la composition ci-dessus.

$4TuO^3,Fe^2O^3+4HO$. — Obtenu en versant le sel ferrique dans le tritungstate en excès; la liqueur se trouble, on jette sur un filtre et l'on reçoit dans l'alcool concentré; dépôt couleur chamois qui se rassemble en une masse pâteuse.

TUNGSTATES DE NICKEL.

Tungstate neutre: NiO,TuO^3. — Le tungstate anhydre a été obtenu par H. Schultze (*Ann. Pharm.*, t. CXXVI, p. 56), en fondant une partie de tungstate monosodique, deux parties de chlorure de nickel, deux parties de sel marin. Prismes orthorhombiques bruns, transparents.

NiO,TuO^3+6HO. — Poudre verdâtre obtenue par Anthon en précipitant les sels de nickel par le tungstate monopotassique; soluble à chaud dans l'ammoniaque, dans l'acide acétique; insoluble dans l'eau et dans l'acide oxalique.

NiO,TuO^3+3HO. — Précipité blanc verdâtre, amorphe, obtenu en mélangeant des dissolutions étendues ou concentrées d'acétate de nickel et de tungstate monosodique; soluble dans environ 1000 parties d'eau à $+15$ degrés. Sous l'action de la chaleur, ce précipité se transforme en une poudre grise légèrement jaunâtre (J. Lefort).

Tungstates acides: $3NiO,7TuO^3+14HO$. — Précipité vert clair obtenu en précipitant les sels de nickel par le tungstate acide de potasse. La formule adoptée pour ce sel par Anthon était $NiO,2TuO^3+4HO$; Lotz a proposé la formule $3NiO,7TuO^3+14HO$ qui s'accorde très bien avec les analyses d'Anthon.

En versant une dissolution d'acétate de nickel dans une solution également concentrée de bitungstate de soude, on n'obtient pas tout d'abord de précipité; mais le liquide se trouble au bout de quelques instants et dépose une poudre vert-pomme, amorphe. Le sel est soluble dans environ 250 parties d'eau à $+15$ degrés; après déshydratation, il forme une poudre jaunâtre. Le précipité est suivant J. Lefort, un bitungstate

$$NiO,2TuO^3+5HO.$$

L'eau mère, concentrée au bain de sable, laisse déposer des croûtes vertes qui seraient, d'après J. Lefort, une autre bitungstate

$$NiO,2TuO^3+7HO.$$

$NiO,3TuO^3+4HO$. — Le mélange de deux dissolutions de tritungstate de soude et d'acétate de nickel versé dans l'alcool concentré, donne un précipité blanc verdâtre qui se réunit, après un certain temps, en une masse semi-transparente. Ce bitungstate séché au bain-marie et pulvérisé devient une poudre verte (J. Lefort).

TUNGSTATES DE COBALT.

Tungstate neutre CoO,TuO^3. — En fondant ensemble une partie de tungstate monosodique, deux parties de chlorure de cobalt et deux parties de sel marin, H. Schultz a préparé le sel neutre anhydre en cristaux transparents bleu verdâtre ayant la même forme que le sel de nickel.

Zettnow a obtenu ce même composé en fondant six parties de tungstate monosodique, une partie de chlorure de cobalt et six parties de sel marin. Les cristaux sont d'un noir verdâtre et ont la forme du wolfram.

$CoO,TuO^3 + 2HO$. — Par double décomposition entre les tungstates neutres alcalins et les sels neutres de cobalt, à chaud, Anthon a obtenu une poudre violette de tungstate neutre hydraté.

Un précipité de même composition a été obtenu par J. Lefort en mélangeant l'acétate de cobalt et le tungstate neutre de soude. Le précipité est soluble dans 100 parties d'eau à + 15 degrés. Après déshydratation, poudre bleu clair légèrement verdâtre.

Tungstates acides: $CoO,2TuO^3 + 3HO$. — Précipité rouge brun obtenu par double décomposition entre un sel de cobalt et un bitungstate alcalin (?); la formule ci-dessus a été donnée par Anthon.

$CoO,2TuO^3 + 5HO$. — L'acétate de cobalt et le bitungstate de soude donnent, si les dissolutions sont concentrées, un précipité rose et une liqueur rose. Le précipité devient vert bleuâtre par dessiccation.

L'eau mère concentrée, abandonne des cristaux microscopiques (prisme oblique à base de parallélogramme) de composition

$$CoO,2TuO^3 + 8HO.$$

(J. Lefort.)

$CoO,3TuO^3 + 4HO$. — Deux solutions concentrées, l'une de tritungstate de soude, l'autre d'acétate de cobalt, ne donnent lieu, par leur mélange, à aucun précipité. La liqueur versée dans l'alcool donne un dépôt rose qui se réunit en substance poisseuse, semi-transparente, et qui est, d'après J. Leforrt un bitungstate.

TUNGSTATES D'ALUMINE.

$3TuO^3,Al^2O^3 + 8HO$. — Une solution d'alun et une solution de tungstate neutre de soude mélangées donnent un précipité blanc, volumineux, soluble dans environ 1500 parties d'eau à + 15 degrés et qui a la composition d'un tungstate neutre.

$4TuO^3,Al^2O^3 + 9HO$. — Ce sel s'obtient en mélangeant deux solutions concentrées, l'une d'alun, l'autre de bitungstate de soude. Il ne semble pas tout d'abord se produire de réaction, mais, après quelques instants, il se forme un

dépôt blanc plus dense que le précédent, soluble dans 400 parties d'eau à +15 degrés. C'est le bitungstate d'alumine (J. Lefort).

$5TuO^3,Al^2O^3+6HO$. — L'alcool concentré précipite d'un mélange de tritungstate de soude et d'acétate d'alumine, un dépôt blanc qui se change en quelques heures en une masse mielleuse, qu'on lave à l'alcool et qu'on sèche au bain-marie.

TUNGSTATES DE CHROME.

$2TuO^3,Cr^2O^3+5HO$. —Par double décomposition entre l'acétate chromique et le tungstate neutre de soude, on obtient un précipité vert bleuâtre soluble dans environ 400 parties d'eau à +15 degrés.

$3TuO^3,Cr^2O^3,3HO$.—Le tungstate neutre s'obtient comme le sel correspondant d'alumine, par réaction entre l'alun de chrome et le bitungstate de soude. Poudre vert sale, peu soluble dans l'eau.

$4TuO^3,Cr^2O^3+6HO$. —Lorsqu'on mélange le bitungstate de soude et l'acétate chromique, on n'obtient pas de réaction apparente; mais, si l'on verse le mélange des deux dissolutions dans l'alcool concentré, il se forme un dépôt vert foncé, poisseux, que l'eau décompose en donnant une poudre blanc verdâtre qui a la composition d'un bitungstate soluble dans 50 parties d'eau à la température ordinaire (J. Lefort).

$5TuO^3,Cr^2O^3+5HO$. — Un mélange de tritungstate de soude et d'acétate de chrome, versé dans l'alcool, donne un précipité blanc verdâtre qui se rassemble en une masse poisseuse; séché au bain-marie.

TUNGSTATES D'URANE.

TuO^3,U^2O^3+2HO. — Dépôt jaune, amorphe, très peu soluble dans l'eau, obtenu par double décomposition entre l'acétate d'urane et le tungstate neutre de soude.

$3TuO^3,U^2O^3+5HO$. — Obtenu avec l'acétate d'urane et le bitungstate de soude. Précipité jaune plus clair que le précédent et plus soluble.

TUNGSTATES DE CUIVRE.

Tungstate neutre CuO,TuO^3. — Le tungstate monobasique de cuivre est un des constituants de la *cuproschéelite* (tungstate double de chaux et de cuivre). Il a été obtenu par Michel en fondant un mélange de tungstate de soude et de chlorure de cuivre avec un excès de chlorure de sodium.

Petits prismes aciculaires d'un vert clair, du système quadratique.

Schultze (*Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXI, p. 56) a préparé ce sel

en fondant 2 parties de tungstate neutre de soude, 3 parties de chlorure de cuivre et 4 parties de sel marin. En reprenant par l'acide azotique dilué on met à nu des prismes quadratiques pyramidés, blancs et translucides, recouverts de cristaux d'un brun jaunâtre.

En fondant équivalents égaux de sulfate de cuivre anhydre et de tungstate de soude, et reprenant par l'eau, Zettnow a obtenu une poudre brune insoluble dont la composition est représentée par la formule

$$2(CuO,TuO^3) + Cu^2O,TuO^3.$$

Paratungstate sodico-cuivrique. — Précipité cristallin verdâtre de composition

$$3NaO, CuO, 14TuO^3 + 32HO$$

obtenu par von Knorre, en évaporant à 70 degrés une solution renfermant équivalents égaux de paratungstate de soude et de sulfate de cuivre.

Tritungstate de cuivre. — L'acétate de cuivre décomposé par le tritungstate de soude ne donne pas de précipité; mais le mélange versé dans l'alcool dépose, au bout de quelques jours, de l'hydrate tungstique jaune, et la liqueur contient du bitungstate. Le tritungstate de cuivre serait donc d'une grande instabilité (J. Lefort).

TUNGSTATES DE PLOMB.

Tungstate neutre PbO,TuO^3. — Le sel monométallique anhydre et cristallisé existe dans la nature, c'est la *stolzite* ou *schéelitine*. — Manross l'a préparé en fondant un mélange de tungstate neutre de soude et de chlorure de plomb. Geuther et Forsberg ont obtenu le même produit en cristaux mieux formés en additionnant le mélange précédent de sel marin qui agit comme fondant.

Prismes quadratiques dont l'angle est celui des cristaux naturels; d'un vert foncé; $D = 8{,}23$.

On obtient le même sel amorphe en précipitant le tungstate de soude par un sel de plomb. Zettnow l'a fait cristalliser en le fondant avec du tungstate de soude.

Tritungstate de plomb $PbO, 3TuO^3 + 2HO$. — Précipité blanc obtenu avec le tritungstate de soude et l'acétate de plomb, lavé à l'alcool faible et desséché au bain-marie (J. Lefort).

TUNGSTATES D'ÉTAIN.

Tungstate stanneux $SnO,TuO^3,6HO$. — Poudre jaune obtenue par Anthon (*Journ. für prakt. Chem.*, t. IX, p. 341) en précipitant une dissolution de

protochlorure d'étain par le tungstate neutre de potasse. Cette poudre jaune brunit en se déshydratant lorsqu'on la chauffe.

Le sel est soluble dans la potasse, dans l'acide oxalique ; il se dissout lentement dans l'acide phosphorique; l'acide chlorhydrique le décompose, dissout l'étain, et laisse de l'acide tungstique bleui par une réduction partielle.

Tungstate stannique $9SnO^2,13TuO^3$. — Précipité amorphe obtenu par double décomposition entre le chlorure d'étain ammoniacal et le paratungstate d'ammoniaque ; soluble dans l'acide oxalique, l'acide acétique et l'acide phosphorique (Lotz).

TUNGSTATES D'ANTIMOINE.

Une solution d'émétique, versée dans une dissolution de tungstate neutre de soude, produit, au bout de quelques minutes, un dépôt blanc, lourd, que les lavages décomposent; peut être : $3\,TuO^3,SbO^3 + Aq$.

$5\,TuO^3,SbO^3 + 4\,HO$. — Une solution de bitungstate de soude, versée dans une solution d'émétique, donne une poudre jaunâtre lourde, notablement soluble dans l'eau sans décomposition, et qui présente la composition ci-dessus (J. Lefort).

$6TuO^3,SbO^3 + 8HO$. — Poudre blanche qui après dessiccation au bain-marie est jaune-paille, obtenue en versant une solution saturée à chaud d'émétique dans du tritungstate de soude en solution concentrée (J. Lefort).

TUNGSTATES DE BISMUTH.

Une solution concentrée de tungstate neutre de soude donne, lorsqu'on la verse dans une dissolution également concentrée de nitrate de bismuth, un précipité blanc que l'eau décompose en tungstate acide et en un tungstate basique de composition variable. Pour obtenir une solution de nitrate de bismuth, on ajoutait des cristaux de nitrate de bismuth à de l'eau distillée contenant le dixième de son poids de glycérine.

$6\,TuO^3,BiO^3,8\,HO$. — Cristaux blancs micacés très solubles dans l'eau, que l'on obtient en versant une dissolution de bitungstate de soude dans une dissolution de nitrate de bismuth additionnée d'acétate de soude. La proportion d'eau indiquée comme entrant dans la composition du précipité est douteuse ; la purification du sel est en effet presque impraticable.

Ce même sel a été obtenu en partant du tritungstate de soude et d'un mélange de nitrate de bismuth cristallisé, d'acétate de soude additionné de quelques gouttes d'acide acétique et additionné de 1/10 de glycérine versé dans l'alcool ; le mélange donne un précipité blanc, très soluble dans l'eau, qui lavé à l'alcool et desséché au bain-marie, a la composition ci-dessus (J. Lefort).

TUNGSTATES DE THALLIUM.

Tungstate neutre TlO,TuO^3. — Les tungstates de thallium ont été étudiés par H. de Flemming (*Zeitschr. für Chem.*, II, p. 292; *Bull. de la Soc. chim.* X, p. 235). Le sel monothalleux a été préparé, soit en soumettant à une ébullition prolongée une dissolution de carbonate de thallium additionnée d'acide tungstique, soit en mélangeant des solutions bouillantes et très étendues d'un sel de protoxyde de thallium et de tungstate neutre de soude. Par le refroidissement, la liqueur laisse déposer de petites lamelles microscopiques, hexagonales. Ces cristaux ne perdent d'eau ni dans le vide sec, ni à 150 degrés.

Tungstate acide. — En mélangeant des solutions froides et plus concentrées que les précédentes de carbonate de thallium et de tungstate neutre, H. de Flemming a obtenu un précipité blanc, amorphe, anhydre, dont la composition serait $4\,TlO,5\,TuO^3$. Il est possible que ce précipité renferme un excès d'acide tungstique. Lorsqu'on le redissout dans le carbonate de soude à l'ébullition, la liqueur laisse déposer le sel précédent.

TUNGSTATES D'ARGENT.

Tungstate de sous-oxyde $Ag^2O,2\,TuO^3$. — Le tungstate neutre de protoxyde, en présence de l'eau, et à la température ordinaire, est réduit par l'hydrogène, et transformé en un produit noir, cristallin auquel Wöhler et Rantenberg (*Ann. der Chem. und. Pharm.*, t. CXIV, p. 120) ont attribué la composition d'un tungstate de sous-oxyde d'argent. En dissolvant le sel de protoxyde dans l'ammoniaque et faisant passer un courant d'hydrogène dans la liqueur, ils ont observé une réduction à la température ordinaire, réduction qui devient plus rapide à 90 degrés, et la précipitation du composé ci-dessus.

L'acide azotique sépare l'acide tungstique et dissout l'argent; les solutions alcalines séparent l'acide de l'oxydule d'argent.

Tungstate neutre AgO,TuO^3. — En mélangeant des dissolutions de tungstate monosodique et d'azotate d'argent, on obtient un précipité blanc, amorphe, qui doit être desséché à l'abri de la lumière, à l'air libre, ou à 110-120 degrés. Ce précipité fond en rouge et, par le refroidissement, on obtient des prismes d'apparence quadratique (Zettnow; J. Lefort).

Tungstate acide $AgO,2\,TuO^3$. — Anthon attribue cette composition à une poudre blanche obtenue en précipitant le nitrate d'argent par une dissolution de bitungstate de soude (?).

Un bitungstate a été obtenu par J. Lefort, en précipitant le bitungstate de

soude, dont il a décrit la préparation, par le nitrate d'argent; c'est un précipité blanc, amorphe, auquel il attribue la formule

$$AgO,2TuO^3 + HO.$$

Soluble dans 5000 parties d'eau à + 15 degrés; fond au rouge.

Tungstate d'argent ammonical $AgO,2AzH^3,TuO^3$. — Le tungstate d'argent précipité (obtenu à l'aide du tungstate neutre de potasse et du nitrate d'argent) se dissout dans l'ammoniaque. Le sel qui se dépose de cette liqueur est en cristaux tabulaires inaltérables à l'air, soluble dans l'eau; il perd toute son ammoniaque à 100 degrés (O. Widman, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XX, p. 65).

TUNGSTATES DE MERCURE.

Tungstates mercureux: Hg^2O,TuO^3. — Le nitrate de sous-oxyde de mercure donne dans les dissolutions du tungstate monosodique un précipité jaune gélatineux, qui devient grenu par le repos; desséché, il prend une couleur jaune brun et laisse un résidu d'acide tungstique lorsqu'on le calcine. L'analyse faite par Anthon correspond à la formule Hg^2O,TuO^3.

Berzelius a proposé d'employer la précipitation de l'acide tungstique à l'état de tungstate mercureux pour doser l'acide tungstique.

$2Hg^2O,3TuO^3+8HO$. — Dépôt jaune clair, très stable et de composition constante obtenu par J. Lefort, en versant dans une dissolution concentrée de bitungstate de soude une dissolution de nitrate mercureux obtenue en broyant les cristaux du nitrate avec un peu de glycérine, et ajoutant de l'eau distillée jusqu'à dissolution complète.

Tungstates mercuriques : $3HgO,2TuO^3$. — Une dissolution bouillante de chlorure en excès donne, lorsqu'on y verse du tungstate monosodique, un précipité blanc, insoluble dans l'eau. Si l'on emploie un excès du tungstate sodique, le précipité est jaune, rouge ou noir, et constitue des mélanges de tungstate, d'oxyde, ou d'oxychlorure mercurique (Anthon).

$2HgO,3TuO^3$. — Par précipitation du nitrate mercurique à l'aide du tungstate monosodique, précipité blanc (Anthon).

$HgO,3TuO^3+7HO$. — Le bichlorure de mercure décomposé par le bitungstate de soude, les deux sels étant pris en dissolution concentrée, donne un tritungstate en cristaux prismatiques lorsqu'on concentre la liqueur à l'étuve (J. Lefort).

$HgO,5TuO^3+5HO$. — Lorsqu'on mélange des solutions à équivalents égaux de tritungstate de soude et d'acétate mercurique, le mélange ne se trouble pas; mais, si on le verse dans l'alcool, on obtient un précipité blanc, et, après plusieurs heures, le dépôt se réunit en une masse poisseuse d'un blanc sale, opaque, que l'eau froide et surtout l'eau bouillante décomposent. C'est un pentatungstate mercurique (J. Lefort).

HgO,TuO^3. — Une solution aqueuse concentrée d'acétate mercurique aussi

neutre que possible, versée dans une solution saturée de tungstate neutre de soude, donne un précipité jaune-paille peu soluble dans l'eau, qui passe à la teinte jaune-citron quand il est sec. Les lavages à l'eau distillée le décomposent partiellement, et il prend une teinte rosée (J. Lefort).

$3HgO,5TuO^3+5HO$. — L'acétate mercurique et le bitungstate de soude employés en solution concentrée donnent par leur mélange un précipité blanc, très légèrement jaunâtre, amorphe, soluble dans environ 250 parties d'eau à $+15$ degrés.

ACIDE MÉTATUNGSTIQUE ET MÉTATUNGSTATES.

Les métatungstates sont des tungstates acides qui diffèrent des tungstates proprement dits en ce que les acides ne précipitent pas d'hydrate tungstique de leurs dissolutions froides; ce n'est qu'à l'ébullition que la précipitation s'effectue. Ils renferment un acide tungstique soluble et cristallisable $TuO^3,4HO$.

Margueritte (*Ann. de chim. et de phys.* (3), XVII, p. 475) reconnut le premier que les tungstates alcalins sont susceptibles de dissoudre de l'hydrate tungstique, et, bien que les formules qu'il attribuait aux sels ainsi obtenus fussent inexactes (1), c'est à lui que l'on doit rapporter la découverte de ce genre de sels auxquels Laurent donna le nom de métatungstates.

Les métatungstates ont été particulièrement étudiés par Scheibler (*Journ. für prakt. Chemie*, LXXX, p. 204), qui a isolé l'acide métatungstique, et par Marignac (*Ann. de chim. et de phys.* (3), LXIX, p. 59).

La formule générale des métatungstates est, d'après Scheibler et Marignac :

$$MO,4TuO^3+Aq.$$

Tous ces sels renferment, en effet, quatre équivalents d'acide tungstique pour un de base. D'après Scheibler, les métatungstates renfermeraient un équivalent d'eau essentiel à leur constitution.

Marignac fait remarquer cependant que ce sont des sels neutres, car, si leur dissolution communique au tournesol une coloration faiblement violacée, il suffit d'une trace d'ammoniaque pour rétablir aussitôt la couleur bleue. D'autre part, on peut faire perdre au sel de soude toute son eau, et lorsqu'on le met ensuite en présence de l'eau, il se dissout complètement, au bout de quelque temps, sans avoir changé de nature.

En présence de la phénolphtaléine, le métatungstate de soude se comporte

(1) Margueritte a décrit les sels acides suivants :

Bitungstate de soude..................	$NaO,4HO,2TuO^3$
Tritungstate d'ammoniaque............	$AzH^4O,3TuO^3+5HO$
Pentatungstate de potasse..............	$KO,5TuO^3,8HO$
Quadritungstate de soude..............	$NaO,4TuO^3,3HO$
Hexatungstate d'ammoniaque..........	$AzH^4O,6TuO^3,6HO$.

comme un sel neutre, car il suffit d'une trace de soude pour déterminer l'apparition d'une coloration rouge ; mais cette coloration disparaît bientôt, et ne devient persistante que lorsque tout le sel est transformé en sel neutre.

Les métatungstates sont, en général, très solubles et presque tous cristallisent en octaèdres quadratiques très voisins d'un octaèdre régulier.

Les solutions des sels de sous-oxyde de mercure et de plomb sont les seules qui donnent des précipités dans les dissolutions des métatungstates. Les acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique, ne donnent à froid aucun précipité ; mais, lorsqu'on fait bouillir la liqueur, l'acide tungstique jaune se précipite.

Lorsque à la dissolution chlorhydrique d'un métatungstate on ajoute du zinc, il se produit une coloration bleue, puis rouge violacé.

Les métatungstates alcalins s'obtiennent en ajoutant de l'acide tungstique hydraté à une solution du tungstate et soumettant le tout à une ébullition prolongée jusqu'à ce que la dissolution refroidie ne précipite plus par les acides. Par concentration de la dissolution le métatungstate cristallise.

La plupart des métatungstates métalliques se préparent par double décomposition entre un sulfate et le métatungstate de baryte. Lorsque le sulfate est peu soluble, comme dans le cas de la strontiane ou de la chaux, il est préférable de saturer l'acide métatungstique par le carbonate métallique.

Les métatungstates alcalins ou métalliques prennent naissance lorsqu'on soumet à une ébullition prolongée les paratungstates ou les sels acides en général, ou bien encore les produits que l'on obtient en fondant un carbonate alcalin avec 2, 3 ou 4 équivalents d'acide tungstique.

Inversement, les métatungstates alcalins reproduisent les paratungstates ou les tungstates neutres, en présence d'un excès d'alcali.

L'acide métatungstique et les solutions acides des métatungstates précipitent les alcaloïdes. L'acide métatungstique donne encore un précipité dans des liqueurs ne renfermant que 1/200000 de quinine ou de strychnine.

ACIDE MÉTATUNGSTIQUE.

Scheibler a obtenu l'acide métatungstique en décomposant la solution concentrée du métatungstate de baryte par la quantité convenable d'acide sulfurique. La liqueur, débarrassée du sulfate de baryte, est évaporée dans le vide sec. La solution sirupeuse laisse déposer de petits cristaux ayant l'apparence d'octaèdres à base carrée.

Ces cristaux perdent à 100 degrés 7 équivalents d'eau ; les deux autres équivalents d'eau sont chassés au rouge. La formule de l'acide est

$$4\,TuO^3 + 9\,HO\,;$$

ou, en l'envisageant, d'après la constitution des sels qui en dérivent, comme ne renfermant qu'un équivalent d'eau basique :

$$4\,TuO^3,HO + 8\,HO.$$

Scheibler, en tenant compte de ce fait que l'acide ne perdait ses deux derniers équivalents d'eau qu'au rouge, l'envisageait comme renfermant deux équivalents d'eau de constitution, et les métatungstates, bien qu'on n'en ait jamais obtenu avec plus d'un équivalent de base, comme retenant un équivalent d'eau de constitution.

Laurent préparait l'acide métatungstique en précipitant l'ammoniaque du sel ammoniacal par le chlorure de platine.

En précipitant la dissolution aqueuse du métatungstate de plomb par l'hydrogène sulfuré, et chassant l'excès d'hydrogène sulfuré par un courant d'acide carbonique, Forcher a obtenu le même acide.

L'acide métatungstique est très soluble dans l'eau : cette dissolution est incolore et possède une saveur amère; elle rougit fortement le papier de tournesol.

Cette solution peut être soumise à une ébullition prolongée, ou évaporée à 100 degrés, jusqu'à consistance sirupeuse, sans s'altérer; mais, si on la chauffe au delà, elle se décompose et de l'acide tungstique jaune se dépose.

L'hydrogène sulfuré ne produit aucune réaction avec la solution d'acide métatungstique; le sulfhydrate d'ammoniaque y détermine un dépôt de soufre, la liqueur bleuit par suite d'une réduction partielle et laisse déposer, au bout de quelque temps, des cristaux d'un sulfotungstate d'ammoniaque.

MÉTATUNGSTATES DE POTASSE.

1° *Métatungstate de potasse* $KO,4TuO^3 + 8HO$. — On prépare ce sel en soumettant à l'ébullition une dissolution de tungstate de potasse, à laquelle on ajoute de l'hydrate tungstique, jusqu'à ce que la liqueur ne précipite plus par l'acide chlorhydrique. Par concentration dans le vide sec, la liqueur laisse déposer des cristaux octaédriques efflorescents (Scheibler).

	Calculé.	Trouvé.
$4TuO^3$	79,59	80,01
KO	8,06	8,00
8HO	12,35	12,04
	100,00	100,05

Margueritte avait décrit comme résultant de l'action exercée par l'acide tungstique sur le tungstate potassique, un sel auquel il attribuait la formule

$$KO,5TuO^3,8HO.$$

Ce sel, qui se dépose en cristaux prismatiques, est probablement identique avec le suivant. Margueritte y a trouvé, en effet, 82,98 pour 100 d'acide tungstique, ce qui se rapproche du nombre obtenu par Marignac pour l'analyse du sel aciculaire.

CHAPITRE XVIII

Emploi de l'acier par les chemins de fer.

CHAPITRE XIX

Emploi de l'acier par les administrations de la marine et de la guerre.

CHAPITRE XX

Emploi des aciers dans les divers industries.



2611. — Imp. A. Lahure, rue de Fleurus, 9, à Paris.

Octaèdres du système quadratique difficiles à distinguer, au premier aspect, d'octaèdres réguliers : les angles sont en effet très voisins de ceux du système régulier. Les cristaux sont limpides, parfois incolores, mais quelquefois légèrement colorés en jaune. Ce sel est isomorphe du métatungstate de potasse.

Lorsqu'on le chauffe, il fond dans son eau de cristallisation.

Chauffé à 100 degrés, il perd :

12,17	pour 100 d'eau, d'après		Lotz.
10,95	—	—	Riche.
10,84	—	—	Marignac.

Le départ de 7 équivalents d'eau à 100 degrés correspond à une perte de 11,21 pour 100.

La perte subséquente par calcination est de 5,82 en moyenne, d'après Marignac.

Il est très soluble dans l'eau : une partie se dissout dans 0,84 à 1°,5 (Lotz), dans 0,35 d'eau à la température ordinaire (Riche). Cette solution est presque neutre.

Le sel est insoluble dans l'alcool, et dans l'éther qui peuvent le précipiter de ses dissolutions aqueuses, si celles-ci ne sont pas trop étendues.

La dissolution du métatungstate d'ammoniaque n'est point précipitée à froid par l'acide chlorhydrique ; dans le cas où cet acide est en grand excès, il se précipite du sel ammoniac et un métatungstate acide. Par une ébullition prolongée, il se sépare de l'acide tungstique jaune.

Les analyses de ce sel faites par les différents expérimentateurs qui l'ont étudié s'accordent assez bien, quant aux proportions d'acide tungstique. Mais les dosages d'ammoniaque diffèrent notablement.

La formule adoptée par Scheibler et Marignac est :

$$4TuO^3,AzH^4O,8Aq.$$

	Calculé.	Trouvé.		
	—	I	II	III
$4TuO^3$	82,56	83,31	82,94	82,97
AzH^4O	4,63	4,59	4,64	4,68
8 Aq.	12,81	»	»	»
	100,00			

I. Moyennes des analyses de Marignac.
II. — — de Scheibler.
III. — — de Lotz.

Lotz attribue à ce sel la formule :

$$4TuO^3,AzH^4O + 7^{1/2}Aq.$$

La composition en avait été antérieurement représentée par les formules :

$AzH^4O,3TuO^3 + 5HO$ (Margueritte).
$Am^{5/3}H^{2/3},Tu^3O^{10} + 5Aq.$ (Laurent).
$AzH^4O,2TuO^3,3HO + 10Aq.$ (Riche).

La teneur en acide tungstique était, d'après :

Margueritte..........	82,42
Riche..............	82,65
Persoz..............	82,54

La présence d'un excès d'acide tungstique, accusé par les analyses de Marignac, et même par celles de Lotz et Scheibler, s'explique facilement, par ce fait que le métatungstate d'ammoniaque en dissout une quantité très notable, et bien qu'il s'en sépare une partie chaque fois qu'on redissout le sel et qu'on le fait cristalliser, il n'est point surprenant qu'il en reste un léger excès (Marignac).

$AzH^4O,4TuO^3+6Aq.$ — Le métatungstate d'ammoniaque cristallise avec une proportion d'eau différente et sous une autre forme, lorsqu'on ajoute de l'alcool à sa dissolution chaude, et qu'on le fait cristalliser par refroidissement.

Lames rhomboïdales minces provenant d'un prisme rhomboïdal largement basé :

mm...............	102° 4′
pm...............	94° 0′

Ce sel perd 8 pour 100 d'eau par dessiccation à 100 degrés, et laisse 86 pour 100 d'acide tungstique par calcination, calculé : 85,29 ; il est neutre comme le sel octaédrique (Marignac).

2° *Métatunsgtate acide d'ammoniaque* $16TuO^3,3AzH^4O,HO+16Aq.$ — Lorsqu'on abandonne à l'évaporation spontanée une dissolution de métatungstate d'ammoniaque mêlée d'acide chlorhydrique, on obtient des cristaux incolores et limpides, qui s'effleurissent rapidement à l'air. Ils appartiennent probablement au système triclinique.

La formule ci-dessus correspond à 88,98 pour 100 d'acide tungstique ; trouvé : 88,93, 88,80.

La dissolution de ce sel est acide. La quantité d'ammoniaque nécessaire pour la neutraliser a été trouvé égal à 1,04 — 1,31 pour 100; la formule exige 1,25 (Marignac).

Ce sel acide se décompose lorsqu'on essaye de le faire cristalliser dans l'eau pure. On obtient ainsi des cristaux octaédriques de métatungstate; mais ces cristaux sont très efflorescents et renferment un excès d'acide tungstique.

Métatungstate d'ammoniaque et azotate d'ammoniaque. — Lorsqu'on essaye de préparer le métatungstate d'ammoniaque en traitant le paratungstate

d'ammoniaque par l'acide azotique, comme l'a indiqué Laurent, ce sel se dépose, en même temps que le métatungstate octaédrique.

On peut le préparer également en faisant cristalliser un mélange des deux solutions d'azotate d'ammoniaque et de métatungstate octaédrique, l'azotate étant en excès.

Prismes hexagonaux réguliers volumineux. Ce sel se décompose par l'eau lorsqu'on essaye de le faire cristalliser de nouveau, et la solution laisse déposer du métatungstate d'ammoniaque.

La composition de ce sel est représentée, d'après Marignac, par la formule

$$AzH^4O,AzO^5 + 2(AzH^4O,4\,TuO^3) + 4\,HO.$$

MÉTATUNGSTATE DE SOUDE.

$NaO, 4\,TuO^3 + 10\,HO$. — Scheibler prépare ce sel en soumettant à une ébullition prolongée le paratungstate de soude ordinaire $5\,NaO, 12\,TuO^3 + 28\,HO$, avec de l'hydrate tungstique qui se dissout en partie ; on évapore la solution filtrée au bain-marie et on laisse la liqueur se concentrer au-dessus de l'acide sulfurique.

Dans la solution sirupeuse de ce sel se forment de beaux cristaux octaédriques probablement réguliers, qui peuvent atteindre de grandes dimensions. Ils sont très solubles dans l'eau et la liqueur prend le plus souvent une teinte violacée due à une trace de réduction; les cristaux ont aussi souvent cette couleur. Ce sel se dissout dans 0,0935 parties d'eau à + 13 degrés et la solution a une densité égale à 3,02.

Les cristaux s'effleurissent à l'air. Ils perdent, au-dessus de l'acide sulfurique, la plus grande partie de leur eau, et sous l'action de la chaleur, au rouge sombre, se déshydratent complètement. Si la matière n'a pas été trop fortement chauffée, elle se redissout entièrement dans l'eau.

	Calculé.	Trouvé (Scheibler).
$4\,TuO^3$	79,32	79,70
NaO	5,30	5,25
$10\,HO$	15,38	15,02
	100,00	99,97

MÉTATUNGSTATE DE BARYTE.

$4\,TuO^3, BaO + 9\,HO$. — Pour préparer le métatungstate de baryte, Zettnow (*Pogg. Ann.*, t. CXXX, p. 634) ajoute du chlorure de baryum à une solution chaude de tungstate de soude additionnée d'acide phosphorique ou de phosphate de soude, et d'acide chlorhydrique (42 parties de tungstate de soude, 15 parties de phosphate de soude cristallisé du commerce, 15 parties d'acide

chlorhydrique de densité 1,12 et 9 parties de chlorure de baryum). Le métatungstate de baryte se dépose par le refroidissement.

Mais le procédé de préparation le plus simple est celui de Scheibler. Lorsqu'on mélange deux dissolutions concentrées et bouillantes, l'une de métatungstate de soude, l'autre de chlorure de baryum, il se dépose par refroidissement des octaèdres quadratiques de métatungstate de baryte.

Les cristaux sont d'un blanc laiteux, à éclat nacré, quelquefois très volumineux. Les gros cristaux sont formés par le groupement de cristaux plus petits.

a^1a^1 (au sommet)....	107°47′
a^1a^1..............	112°55′
a^1p.	123°32′
a^1m..............	126° 7′

La densité de ces cristaux est 4,928.

Ils s'effleurissent lentement à l'air et perdent 6 équivalents d'eau à 100 degrés.

Ce sel se décompose lorsqu'on le redissout dans l'eau froide : il se forme un précipité blanc, amorphe, d'un sel acide insoluble et le liquide renferme de l'acide métatungstique libre. Lorsqu'on porte le tout à l'ébullition, le précipité se dissout, quoique difficilement; par la calcination, le métatungstate de baryte devient insoluble dans l'eau.

MÉTATUNGSTATE DE STRONTIANE.

$SrO,4TuO^3+8HO$. — Obtenu par Scheibler en saturant l'acide métatungstique par le carbonate de strontiane.

Octaèdres quadratiques.

MÉTATUNGSTATE DE CHAUX.

$CaO,4TuO^3+10HO$. — Ce sel se prépare comme le sel correspondant de strontiane. Il cristallise difficilement (Scheibler).

MÉTATUNGSTATE DE MAGNÉSIE

$MgO,4TuO^3+8HO$. — On le prépare par double décomposition entre le sulfate de magnésie et le métatungstate de baryte. Beaux cristaux brillants appartenant probablement au système monoclinique (Scheibler).

MÉTATUNGSTATE DE CÉRIUM.

$CeO,4TuO^3+10HO$. — En saturant l'acide métatungstique par le carbonate de cérium, on obtient des prismes monocliniques d'un jaune-citron (Scheibler).

P. Didier a obtenu ce sel accidentellement; les premières eaux du lavage de la masse qui laisse comme résidu le tungstate neutre de cérium, laissent déposer tout d'abord du tungstate de soude, puis la liqueur jaune abandonne, par évaporation spontanée, des cristaux souvent très volumineux de métatungstate.

MÉTATUNGSTATE DE LITHINE.

Scheibler a tenté de préparer le métatungstate de lithine en saturant l'acide métatungstique par le carbonate de lithine, ou en faisant réagir le sulfate de lithine sur le métatungstate de baryte. Il n'a pu obtenir ainsi qu'un liquide sirupeux incristallisable.

MÉTATUNGSTATE D'ALUMINE.

Ce sel est incristallisable; il se dessèche en une masse amorphe (Scheibler).

MÉTATUNGSTATE DE GLUCINIUM.

Scheibler a obtenu de petites lamelles déliquescentes de métatungstate de glucinium cristallisant au sein d'une liqueur sirupeuse.

MÉTATUNGSTATE DE MANGANÈSE.

$MnO,4TuO^3+10HO$. — Ce sel est décrit par Scheibler comme se présentant sous la forme d'octaèdres quadratiques jaunâtres, portant les faces du prisme fondamental et inaltérables à l'air.

MÉTATUNGSTATE DE FER.

Le fer métallique introduit dans une dissolution d'acide métatungstique la réduit partiellement; la liqueur bleuit et le sel ferreux qui prend naissance simultanément peut cristalliser de cette dissolution. Mais il est impur; il renferme de l'oxyde de tungstène intermédiaire.

Le sel de sesquioxyde n'a pu être obtenu à l'état cristallisé; l'évaporation de sa dissolution laisse une masse amorphe (Scheibler).

MÉTATUNGSTATE DE COBALT.

$CoO,4TuO^3+9HO$. — Octaèdres quadratiques (Scheibler).

MÉTATUNGSTATE DE NICKEL.

$NiO,4TuO^3 + 8HO$. — Prismes clinorhombiques (Scheibler).

MÉTATUNGSTATE DE ZINC.

$ZnO,4TuO^3 + 10HO$. — Sel très soluble et qui cristallise difficilement (Scheibler).

MÉTATUNGSTATE DE CADMIUM.

$CdO,4TuO^3 + 10HO$. — Octaèdres brillants, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau (Scheibler).

MÉTATUNGSTATE DE CUIVRE.

$CuO,4TuO^3 + 11HO$. — Cristaux appartenant probablement au système triclinique (Scheibler)

MÉTATUNGSTATE DE PLOMB.

$PbO,4TuO^3 + 5HO$. — Scheibler a obtenu ce sel en précipitant l'acide métatungstique ou le métatungstate d'ammoniaque par une dissolution d'acétate de plomb. Il se forme un précipité floconneux soluble dans un grand excès d'eau bouillante et qui cristallise par évaporation lente en petites aiguilles soyeuses. Le métatungstate de plomb est soluble dans l'acide azotique.

MÉTATUNGSTATE D'ARGENT.

$AgO,4TuO^3 + 3HO$. — Croûtes cristallines qui, au microscope, montrent des pointements octaédriques. Scheibler a obtenu ce sel en mélangeant des dissolutions chaudes de métatungstate de soude et de nitrate d'argent, ajoutant quelques gouttes d'acide nitrique, filtrant et abandonnant à l'évaporation lente.

MÉTATUNGSTATE DE MERCURE.

$Hg^2O,4TuO^3 + 25HO$. — Le nitrate mercureux donne dans les dissolutions du métatungstate de soude un précipité blanc, volumineux. Ce précipité se contracte par la dessiccation à l'air libre et prend une couleur jaune-citron.

PRODUITS DE RÉDUCTION DES TUNGSTATES ALCALINS

BRONZES DE TUNGSTÈNE.

On désigne quelquefois sous le nom de *bronzes* de tungstène des produits de réduction des tungstates alcalins remarquables par leurs couleurs éclatantes; on admet généralement que ce sont des combinaisons de l'acide tungstique avec une base alcaline et le bioxyde de tungstène (tungstates tungsto-alcalins).

Composés à base de soude. — La première combinaison de ce genre a été découverte par Wöhler en 1825, et décrite comme un *bitungstite de soude* $NaO,2\,TuO^2$. Voici comment Wöhler opérait.

On dissout dans le tungstate neutre de soude fondu autant d'acide tungstique qu'il peut en prendre et l'on chauffe cette matière dans un courant d'hydrogène, à la température. En reprenant par l'eau, on dissout le tungstate non altéré et la combinaison reste sous la forme de petits cubes ou d'écailles d'un beau jaune d'or. Pour achever leur purification, on les fait digérer avec de l'acide chlorhydrique concentré, qui décompose un tungstate acide insoluble, puis on fait bouillir avec une dissolution de soude, et enfin on lave avec de l'eau.

Cette matière possède l'éclat métallique et la couleur de l'or : ni l'acide nitrique ou sulfurique, ni l'eau régale, ni les solutions alcalines ne l'attaquent; l'acide fluorhydrique seul la dissout. L'oxygène, le soufre, le chlore, l'attaquent, mais à une température élevée.

D'après Wöhler, cette combinaison renfermerait 12,4 pour 100 de soude et 87,6 pour 100 de bioxyde de tungstène.

On ne peut reproduire, d'ailleurs, cette combinaison en traitant la soude par le bioxyde de tungstène : on n'obtient ainsi que du tungstène métallique et du tungstate de soude. Avec la potasse le bioxyde de tungstène donne une masse métallique blanche qui est du tungstène métallique et du tungstate de potasse.

En 1835, Malaguti (*Ann. de chim. et de phys.*(2), t. LX, p. 271) reprit l'étude du composé jaune de Wöhler. Il en fit l'analyse, après l'avoir purifié avec soin, en le fondant avec du soufre, dans un creuset de porcelaine et reprenant par l'eau régale. L'acide tungstique fut ainsi séparé et pesé; quant à la soude, elle a été dosée par différence.

Malaguti fut amené à attribuer au composé de Wöhler la formule $NaO,TuO^3 + TuO^2,TuO^3$.

Le même composé a été obtenu également par Zettnow en soumettant à l'électrolyse du tungstate acide de soude fondu.

En faisant passer un courant électrique dans du tungstate acide de soude fondu, Scheibler obtint au pôle négatif des cubes bleus à reflets cuivrés. Ces cristaux sont inattaquables par les acides et par les alcalis; leur composition est différente de celle du sel de Wöhler; elle est représentée par la formule

$$NaO,TuO^3 + 2(TuO^2,TuO^3).$$

Ce même produit a été obtenu par Zettnow en plongeant une lame de fer dans du tungstate acide de soude fondu. Les cristaux bleus se déposent autour de la tige de fer.

Pour obtenir cette même matière, Wright (*Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXIX, p. 221, 1851), réduisait le tungstate acide de soude fondu par l'étain. Il fondait dans un creuset de porcelaine le bitungstate de soude cristallisé (le paratungstate probablement) ou le sel que l'on obtient en fondant ensemble 2 équivalents d'acide tungstique et 1 équivalent de carbonate de soude. Dans la masse fondue il introduisait un seul petit morceau d'étain, et l'on voyait aussitôt les cristaux se former et se développer à la surface du métal et bientôt remplir toute la masse. Mais l'expérience doit être de courte durée. A une température plus élevée et plus prolongée, l'étain peut réagir sur les cubes déjà formés. On obtient ainsi parfois des cristaux d'une belle couleur pourpre.

Wright a trouvé pour la densité de cristaux bien purs le nombre 6,617. Ils conduisent l'électricité. Si on les touche avec du zinc au-dessous d'une couche d'acide sulfurique étendu, il se dégage de l'hydrogène à leur surface; si on les touche avec du zinc dans une dissolution de sulfate de cuivre, ils se recouvrent de cuivre.

L'analyse faite par la méthode de Malaguti a conduit à la même formule $NaO,TuO^3 + TuO^2,TuO^3$, correspondant à 93,8 pour 100 d'acide tungstique.

Le bronze de tungstène aurait, d'après J. Philipp et P. Schwebel (*Deuts. Chem. Gesell.*, t. XII, p. 2234), une constitution différente; ce serait un *tungstite* de soude. L'analyse faite par ces auteurs s'appuyait sur les faits suivants.

Lorsqu'on chauffe le bronze de tungstène avec une dissolution d'acétate d'argent ou mieux avec une dissolution ammoniacale de nitrate d'argent, il se sépare de l'argent métallique et il reste du tungstate de soude en dissolution.

Le bronze de tungstène agit également comme réducteur sur les solutions de cuivre et de mercure.

Du poids d'argent réduit on déduisait le poids d'oxygène nécessaire à la réduction complète du composé. Philipp et Schwebel ont obtenu ainsi un poids d'argent métallique égal à 43 pour 100 de matière analysée. La formule d'un tungstite de soude NaO,TuO^2 exigerait 42,35 pour 100, tandis que la formule $NaO,TuO^3 + TuO^3,TuO^2$ n'en demanderait que 29,11 pour 100.

Cependant, l'existence d'un composé NaO,TuO^2 paraissait peu probable, si l'on se reporte aux expériences de Wöhler. J. Philipp, dans un travail ultérieur (*Deuts. Chem. Gesell.*, t. XV, p. 499), a repris l'étude des bronzes de tungstène et reconnu que leur composition était susceptible de très grandes variations en même temps que la couleur du produit.

La méthode d'analyse par le nitrate d'argent peut conduire à des résultats erronés; le dosage seul de l'argent ne suffit pas, il faut doser et l'acide tungstique et la soude, c'est-à-dire faire l'analyse complète de la matière. Pour effectuer cette analyse, J. Philipp prescrit d'opérer de la manière suivante :

On traite 1 gramme de bronze de tungstène porphyrisé par 2 grammes à $2^{gr},95$ d'azotate d'argent en solution ammoniacale; la réduction effectuée,

on évapore la majeure partie de l'ammoniaque, on ajoute de l'acide nitrique et l'on fait bouillir. La majeure partie de l'acide tungstique se sépare ainsi. On laisse reposer douze heures, on le recueille et on le lave avec de l'acide nitrique faible. On précipite l'argent dans la liqueur, on évapore à sec le liquide filtré, ce qui permet de recueillir encore un peu d'acide tungstique. Le sodium est dosé à l'état de chlorure.

Pour éviter que l'argent réduit ne passe à travers les filtres, on doit le laver avec une solution ammoniacale très étendue d'azotate d'argent.

J. Philipp a préparé les bronzes de tungstène par la méthode de Wright, c'est-à-dire en réduisant les tungstates acides de soude par l'étain. Les produits obtenus ont des couleurs variables : jaune d'or, orangé, pourpre, bleu. Les bronzes jaune et orangé sont cubiques, le pourpre est cubique ou amorphe ; le produit bleu est prismatique. La nature du produit obtenu dépend d'ailleurs de l'acidité du tungstate alcalin, de la quantitité d'étain, de la température et de la durée de la chauffe.

L'auteur admet l'existence des composés :

$$NaO,TuO^2$$
$$NaO,TuO^3 + TuO^2$$
$$NaO,TuO^3 + TuO^2,TuO^3$$
$$NaO,TuO^3 + TuO^2,3TuO^3$$

qui, soit seuls, soit combinés entre eux, formeraient les diverses variétés de bronzes de tungstène.

La formule $NaO,TuO^3+TuO^2,3TuO^3$ est celle de la variété bleue que l'on obtient en maintenant en fusion pendant peu de temps 3 équivalents d'acide tungstique et 1 équivalent de carbonate de soude avec de l'étain ou en électrolysant le tungstate acide de soude fondu.

Le bronze rouge-pourpre s'obtient en maintenant en fusion tranquille de l'étain avec un tungstate de soude renfermant 1 équivalent de soude pour 3 d'acide tungstique. Sa formule NaO,TuO^3+TuO^2,TuO^3 serait celle que Malaguti attribuait au produit de Wöhler.

Les produits jaunes peuvent s'obtenir également en réduisant par l'étain le tungstate acide $2NaO,3TuO^3$ (?). La composition de la variété jaune d'or serait

$$3(NaO,TuO^2) + (NaO,TuO^3 + TuO^2,TuO^3);$$

celle de la variété jaune rouge,

$$(NaO,TuO^3 + TuO^2) + (NaO,TuO^3 + TuO^2,TuO^3).$$

On obtient également des produits très différents lorsqu'on chauffe, dans un courant d'hydrogène, des tungstates acides. La composition du produit dépend de la nature du tungstate, de la température et de la durée de chauffe. On prépare un bronze jaune d'or analogue à celui de Wöhler lorsqu'on soumet à l'action de l'hydrogène au rouge sombre le tungstate $NaO,2TuO^3$. Quand il ne

se produit plus d'eau, on pulvérise la masse et on la chauffe de nouveau dans un courant d'hydrogène. La composition est la même que celle du produit obtenu avec l'étain.

Il se produit tout d'abord, en présence de l'hydrogène, un bronze jaune rouge que l'on peut isoler.

On voit que d'après la constitution adoptée par J. Philipp pour les divers bronzes de tungstène, on passe d'un terme à l'autre en ajoutant ou retranchant de l'acide tungstique. Les faits suivants s'accordent avec cette manière de voir.

Si l'on fond un bronze rouge ou bleu avec du tungstate de soude, on lui enlève de l'acide tungstique et l'on obtient un bronze jaune. Si au contraire on fond les bronzes jaune ou rouge avec du tungstate acide de soude, on les transforme en bronze bleu en laissant de l'acide tungstique.

Composés à base de potasse. — Laurent (*Ann. de chim. et de phys.* (2), t. LXVII, p. 219) obtint par la méthode de Wöhler un produit de réduction du tungstate de potasse. En reprenant par l'eau la masse saline, la matière restait sous la forme de petites aiguilles d'un rouge violacé cuivreux très foncé et d'un grand éclat. Laurent comparait cette matière à de l'indigo sublimé. Sous le brunissoir, elle prenait en effet une belle couleur bleue avec des reflets cuivreux. Laurent fit remarquer que le sel de soude de Wöhler, quelle que soit d'ailleurs sa couleur, devient bleu par le frottement.

Zettnow a préparé une combinaison potassique en faisant passer un courant électrique dans du tungstate acide de potasse fondu. Cette combinaison forme des cristaux brillants, rouges, de 1 centimètre de longueur sur 1 millimètre d'épaisseur. La composition de cette substance serait différente des précédentes ; elle correspondrait à la formule

$$KO,TuO^3 + 4\,TuO^2.$$

L'étude des composés potassiques a été reprise par G. von Knorre (*Journ. für prakt. Chem.* (2), t. XXVII, p. 49, et *Bull. de la Soc. de chim.*, t. XLI, p. 626). La réduction était obtenue en faisant passer un courant d'hydrogène ou de gaz de l'éclairage sur un mélange fondu de 1 molécule de potasse et 3 à 4 molécules d'acide tungstique, ou en faisant agir l'étain sur ce mélange fondu, ou bien encore en électrolysant un mélange fondu de 1 molécule de potasse et de 2 d'acide tungstique. On a obtenu par cette dernière méthode, au pôle négatif, de beaux prismes longs de 1 centimètre, d'une couleur rouge violacé; la poussière est bleue ; $D=7,1$. La composition de ce produit correspondrait à la formule

$$KTu^4O^{12} \text{ ou } KO,TuO^3 + TuO^2,2\,TuO^3.$$

Composés mixtes à base de soude et de potasse. — En fondant un mélange à équivalents égaux de paratungstate de potasse et de paratungstate de soude, et réduisant par l'hydrogène, von Knorre a obtenu deux sels différents.

L'un est en cristaux prismatiques d'apparence quadratique, d'un rouge pourpre dont la composition est :

$$5(KO,4TuO^3)+2[2NaO,3TuO^3,TuO^2].$$

L'autre sel est d'une couleur plus foncée, bien qu'il ressemble au précédent :

$$3(KO,4TuO^3)+2[NaO,2TuO^3,TuO^2].$$

En chauffant ce même mélange à une température plus élevée, dans un courant d'hydrogène, von Knorre a obtenu un sel jaune, qui ne paraissait pas homogène.

Composés à base de lithine. — Scheibler (*Répertoire de chimie pure*, juillet 1862, p. 254) a préparé un *tungstate de tungstène et de lithium* en ajoutant de l'étain à du tungstate de lithine fondu. Le composé se présente sous la forme de petites tables rectangulaires de couleur bleue. Scheibler lui attribue une formule correspondante à celle du sel de soude.

COMBINAISONS DE L'ACIDE TUNGSTIQUE AVEC LES ACIDES.

L'acide tungstique peut former avec un grand nombre de composés oxygénés acides des combinaisons qui jouent elles-mêmes le rôle d'acides mixtes.

Les premières combinaisons de ce genre ont été signalées et étudiées par Marignac : ce sont les acides *silicotungstiques*. On a découvert depuis :

Les acides phosphotungstiques.
— arséniotungstiques.
— borotungstiques.
— vanadiotungstiques.
— platinotungstiques.

COMBINAISONS SILICOTUNGSTIQUES.

Les acides silicotungstiques et leurs sels ont été découverts et étudiés par Marignac (*Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LXIX, p. 81 ; (4), t. III, p. 5).

Lorsqu'on soumet à une ébullition prolongée une dissolution d'un tungstate acide de soude ou de potasse (paratungstate) avec de la silice gélatineuse, une certaine quantité de silice se dissout et la liqueur devient alcaline. De cette dissolution on peut extraire un acide résultant de la combinaison de 1 équivalent de silice et de 12 équivalents d'acide tungstique. C'est l'acide *silicoduodécitungstique* ou simplement acide *silicotungstique* $SiO^2,12TuO^3$, Aq.

Si l'on opère avec le paratungstate d'ammoniaque, comme on vient de le faire avec les paratungstates de potasse ou de soude, on obtient un sol ammoniacal d'un nouvel acide, l'acide *silicodécitungstique* $SiO^2,10\,TuO^3,Aq$.

Ce dernier acide est peu stable ; par une ébullition prolongée sa dissolution se décompose partiellement, et l'on obtient un nouvel acide, qui, bien que présentant la même formule que l'acide silicotungstique, en diffère complètement. Marignac a décrit cet acide mixte sous le nom d'acide *tungtosilicique*.

Ces quatre acides paraissent être tétrabasiques.

ACIDE SILICOTUNGSTIQUE.

L'acide silicotungstique peut être retiré de ses sels de potasse ou de soude en traitant leurs dissolutions concentrées par l'acide sulfurique en excès ; il se précipite un silicotungstate très acide que l'on redissout dans l'eau pure ; ce sel se décompose par cristallisation et l'on obtient ainsi de l'acide silicotungstique cristallisé, que l'on purifie par des cristallisations répétées. Il est préférable cependant d'opérer de la façon suivante :

On verse dans une dissolution bouillante de silicotungstate de potasse ou de soude de l'azotate mercureux. Le précipité, complètement insoluble dans l'eau, est lavé et on le décompose par l'acide chlorhydrique. On filtre et on lave le chlorure mercureux, puis on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter quelques traces de mercure restées en dissolution. On concentre la liqueur sans craindre de la porter à l'ébullition ; on peut même évaporer à sec et reprendre par l'eau. L'acide cristallise de sa solution convenablement concentrée, par évaporation spontanée.

Les cristaux sont des octaèdres à base carrée, incolores ou légèrement jaunâtres :

a^1a^1..............	69°54′
pa^1..............	125°00′
ma^1..............	125°30′

Les cristaux s'effleurissent assez promptement au contact de l'air. Leur composition est représentée par la formule

$$12\,TuO^3,SiO^2,4\,HO + 29\,Aq.$$

25 équivalents d'eau sont chassés par la dessiccation à 100 degrés, et lorsqu'on fond le produit calciné avec du carbonate de soude, il se dégage 13 équivalents d'acide carbonique, soit 16,70 pour 100 (calculé, 16,64).

	Calculé.	Trouvé.		
$12\,TuO^3$..........	80,98	81,14	81,04	»
SiO^2..............	1,74	1,64	1,70	»
$8\,HO$..............	4,19	4,12	4,03	4,15
$25\,Aq$............	13,09	13,10	13,23	13,15
	100,00			

Les cristaux commencent à fondre dans leur eau de cristallisation à 36 degrés, mais la fusion n'est complète que vers 53 degrés.

On obtient un autre hydrate de cet acide en fondant une masse un peu considérable de l'acide octaédrique dans son eau de cristallisation et laissant refroidir très lentement, ou, plus facilement, par évaporation à l'air libre d'une dissolution renfermant un peu d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique.

Les cristaux, qui ont la forme d'un cubo-octaèdre, résultent de la combinaison de deux rhomboèdres basés. Ces cristaux conservent tout leur éclat au contact de l'air :

$$12\,TuO^3,SiO^2,4HO + 22\,Aq.$$

La dissolution saturée d'acide silicotungstique renferme, à la température de 18 degrés, 1 partie d'acide octaédrique pour 0,104 d'eau. Sa densité est 2,843. L'acide est soluble dans l'alcool.

Silicoduodécitungstates de césium et de rubidium. — Ces sels sont très peu solubles dans l'eau froide.

Le silicotungstate de césium (formule du sel desséché à 100 degrés : SiO^2, $12\,TuO^3,4\,CsO$) se dépose sous la forme d'un précipité blanc cristallin, lorsqu'on verse une solution d'acide silicotungstique dans une dissolution de chlorure de césium.

Il exige 20 000 parties d'eau à 20 degrés pour se dissoudre et 192 à 200 parties d'eau bouillante.

Le silicotungstate de rubidium ($SiO^2,12\,TuO^3,4\,RbO$) s'obtient comme le précédent. Il se dissout à 20 degrés dans 145 à 150 parties d'eau et à 100 degrés dans 19 à 20 parties.

Ces deux sels n'ont pu être obtenus en cristaux mesurables (R. Godeffroy, *Deut. Chem. Gesell.*, t. IX, p. 1363).

Combinaisons de l'acide silicoduodécitungstique avec les alcaloïdes. — L'acide silicotungstique forme avec les alcaloïdes des sels très peu solubles. On obtient un trouble lorsqu'on ajoute cet acide à une dissolution ne renfermant que 1/15000 de chlorhydrate d'atropine, 1/50 000 de chlorhydrate de quinine et 1/200 000 de chlorhydrate de cinchonine (R. Godeffroy, *loc. cit.*).

Silicotungstates d'ammoniaque. — On peut obtenir un silicotungstate d'ammoniaque en saturant l'acide silicotungstique par l'ammoniaque. Mais il est plus facile de le préparer en soumettant à une ébullition prolongée une dissolution de silicodécitungstate d'ammoniaque. Il se sépare un peu de silice et la liqueur laisse déposer un sel amorphe, blanc, opaque, mou, aggloméré en mamelons ou choux-fleurs, très soluble dans l'eau chaude. Il a comme composition :

$$12\,TuO^3,SiO^2,4\,AzH^4O + 16\,Aq.$$

Lorsqu'on fait bouillir ce sel avec de l'acide chlorhydrique, on obtient par le

refroidissement de la liqueur le silicotungstate biammonique, sel amorphe, blanc, mamelonné comme le précédent :

$$12\,TuO^3,SiO^2,2\,AzH^4O,2\,HO + 6\,Aq.$$

Inversement, lorsque l'on fait bouillir ces sels avec de l'ammoniaque, ils se transforment en un mélange de tungstate acide d'ammoniaque peu soluble qui se précipite, et en silicodécitungstate d'ammoniaque qui cristallise par concentration de la liqueur.

Silicotungstates de potasse. — 1° *Silicotungstate quadripotassique* $12\,TuO^3$, $SiO^2,4\,KO + 14\,Aq$. — On prépare ce sel en faisant bouillir avec de la silice gélatineuse du paratungstate de potasse. On projette le paratungstate par petites portions dans l'eau contenant déjà la silice. On juge que la transformation est complète quand une goutte de la liqueur versée dans de l'acide chlorhydrique n'y produit aucun trouble. Le sel se dépose, par le refroidissement de la liqueur, en croûtes cristallines. On peut le purifier par de nouvelles cristallisations.

Il se dissout dans 10 parties d'eau à 18 degrés et dans trois fois son poids d'eau bouillante.

Les cristaux, toujours très petits, sont d'apparence cubique, mais ils jouissent de la double réfraction.

2° *Silicotungstate bipotassique* $12\,TuO^3,SiO^2,2\,KO,2\,HO + 16\,Aq$. — On obtient ce sel en traitant le précédent par l'acide chlorhydrique.

Prismes hexagonaux réguliers terminés par une pyramide à six faces.

Il se dissout dans trois fois son poids d'eau à 20 degrés.

3° *Silicotungstate sesquipotassique* $2(12\,TuO^3,SiO^2),3\,KO,5\,HO + 25\,Aq$. — Une dissolution du sel précédent, additionnée d'acide sulfurique en excès, donne, après concentration par l'ébullition, un dépôt blanc, pulvérulent, et plus tard des cristaux du sel bipotassique. Si on laisse ces deux produits en contact dans l'eau mère refroidie, ils disparaissent et sont remplacés par des cristaux du sel sesquipotassique.

Prismes rhomboïdaux obliques. L'axe est incliné sur la base de 102°15′.

Ce sel se décompose en se dissolvant dans l'eau. La solution donne, par concentrations successives :

1° Du silicotungstate bipotassique ;

2° Quelques cristaux du sel sesquipotassique ;

3° Des cristaux rhomboédriques d'acide silicotungstique renfermant un peu de potasse.

Silicotungstates de soude. — 1° *Silicotungstate quadrisodique* $12\,TuO^3$, $SiO^2,4\,NaO + 7\,Aq$. — On obtient facilement ce sel en faisant bouillir du para-

tungstate de soude avec de la silice gélatineuse. On ne peut en obtenir de cristaux déterminables; fines aiguilles empâtées dans une eau mère visqueuse.

La formule

$$12\,TuO^3,SiO^2,4\,NaO + 7\,Aq.$$

représente la composition du sel desséché à 100 degrés.

	Calculé.	Trouvé.	
$SiO^2,12\,TuO^3$	88,38	87,80	86,50
4 NaO	7,71	8,50	8,73
7 HO	3,91	3,78	4,57
	100,00	100,08	99,80

9 équivalents d'acide carbonique sont chassés quand on fond ce sel avec du carbonate de soude, soit 12,21-11,81 pour 100 (calculé : 12,31).

La densité de la dissolution saturée de ce sel est 3,05 à 19° : elle renferme 1 partie de sel desséché à 100° pour 0,21 d'eau.

2° *Silicotungstate bisodique.* — On obtient ce sel en traitant le sel précédent par l'acide chlorhydrique et faisant cristalliser.

Lorsque la cristallisation a lieu à 40 ou 50 degrés, ou à la température ordinaire en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, les cristaux sont des tables rhomboïdales, presque rectangulaires, dérivant d'un prisme dissymétrique.

Leur composition répond à la formule

$$12\,TuO^3,SiO^2,2\,NaO,2\,HO + 11\,Aq.$$

	Calculé.	Trouvé.	
$12\,TuO^3$	86,95	87,40	87,25
SiO^2	1,87	1,60	1,70
2 NaO	3,87	3'58	3,90
6 HO	3,37	3,00	3,25
7 Aq	3,94	4,40	4,10
	100,00	99,88	100,20

Les cristaux qui se déposent à la température ordinaire sont très volumineux, ils ont l'apparence de prismes rectangulaires, mais appartiennent au système du prisme doublement oblique. Ils s'effleurissent assez promptement au contact de l'air. Leur formule est

$$12\,TuO^3,SiO^2,2\,NaO,2\,HO + 18\,Aq.$$

Lorsqu'on fait cristalliser par refroidissement une solution concentrée de ce sel, il se dépose tout d'abord des cristaux du premier hydrate, puis ceux du second, mais intermédiairement se forment des cristaux d'une troisième forme.

Ces derniers se redissolvent peu à peu, tandis que les derniers prennent naissance. Ce sont encore des prismes obliques dissymétriques ayant 20 équivalents d'eau.

Silicotungstate bisodique et azotate de potasse obtenu en ajoutant au silicotungstate neutre de l'acide azotique. Prismes dissymétriques non efflorescents, de formule

$$2(NaO,AzO^5) + 3(12TuO^3,SiO^2,2NaO,2HO + 13Aq.).$$

3° *Silicotungstate monosodique* $12TuO^3,SiO^2,NaO,3HO + 14Aq.$ — Si l'on ajoute de l'acide sulfurique au sel bisodique, le sel monosodique cristallise par refroidissement de la dissolution. Si l'on a ajouté une trop grande quantité d'acide sulfurique, il se produit un précipité pulvérulent qui, séparé de l'eau mère, se redissout dans l'eau et donne une belle cristallisation du même sel.

La forme cristalline est presque identique à celle du silicotungstate bisodique cristallisé à chaud.

	Calculé.	Trouvé.	
$12TuO^3$.........	86,68	89,10	88,90
SiO^2.............	1,87		
NaO.............	1,93	1,70	1,11
7HO.............	3,92	3,65	3,75
10Aq............	5,60	5,70	5,95
	100,00	100,15	99,71

Ce sel ne peut être purifié par cristallisation : lorsqu'on le redissout dans l'eau, et que l'on concentre la dissolution, il se produit tout d'abord une abondante cristallisation d'acide silicotungstique, puis le sel primitif se dépose dans l'eau mère très concentrée.

Silicotungstate bibarytique. — On sature la dissolution d'acide silicotungstique de carbonate de baryte, jusqu'à ce qu'il se forme un précipité de silicotungstate neutre à peu près insoluble.

Par concentration et refroidissement on obtient des cristaux prismatiques. Prismes rhomboïdaux obliques, d'un éclat adamantin et inaltérables à l'air :

$$12TuO^3,SiO^2,2BaO,2HO + 14Aq.$$

Les cristaux précédents, maintenus en contact avec leur eau mère, disparaissent peu à peu et se transforment en un sel plus hydraté cristallisant en rhomboèdres :

$$12TuO^3,SiO^2,2BaO,2HO + 22Aq.$$

On obtient un sel double, lorsqu'on ajoute du chlorure de baryum à une dis-

solution chaude de silicotungstate bisodique. Les cristaux qui se déposent par refroidissement sont des octaèdres orthorhombiques :

$$12\,TuO^3,SiO^2,3\,BaO,NaO + 28\ Aq.$$

Des lavages prolongés enlèvent à ce sel du silicotungstate de soude et il reste un résidu insoluble de silicotungstate quadribarytique. En dissolvant ce dernier dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, on obtient le sel bibarytique.

Silicotungstate bicalcique $12\,TuO^3,SiO^2,2\,CaO,2\,HO + 22\,Aq.$ — Obtenu en dissolvant du carbonate de chaux dans l'acide silicotungstique.

Rhomboèdres basés se déposant d'une dissolution concentrée presque sirupeuse. Isomorphe du silicotungstate bibarytique rhomboédrique et de l'acide silicotungstique rhomboédrique.

Silicotungstate bimagnésien $12\,TuO^3,SiO^2,2\,MgO,2\,HO + 16\,Aq.$ — En dissolvant la magnésie dans l'acide silicotungstique, ce sel se sépare de la liqueur sirupeuse en beaux cristaux inaltérables à l'air. Prismes obliques non symétriques.

Silicotungstate bialuminique $3(12\,TuO^3,SiO^2),2\,Al^2O^3,6\,HO + 87\,Aq.$ — Ce sel s'obtient en faisant dissoudre de l'alumine en gelée dans l'acide silicotungstique, ou en ajoutant celui-ci à une dissolution de chlorure d'aluminium. Il se dépose, de sa solution sirupeuse, en octaèdres réguliers.

Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à la dissolution de ce sel, elle se trouble; mais, si l'on chauffe, la liqueur s'éclaircit en présence d'un excès d'ammoniaque, et si l'on chasse l'excès d'ammoniaque par l'ébullition, il se dépose de la solution concentrée un sel double en octaèdres qui n'appartiennent pas au système régulier :

$$3(12\,TuO^3,SiO^2),1\,Al^2O^3,9\,AzH^4O + 75\,Aq.$$

Silicotungstate biargentique $12\,TuO^3,SiO^2,2\,AzO,2\,HO + 7\,Aq.$ — On prépare ce sel en dissolvant du carbonate d'argent dans de l'acide silicotungstique étendu, soit en ajoutant celui-ci à une dissolution d'azotate d'argent.

Très peu soluble dans l'eau, il se dépose par le refroidissement en croûtes adhérentes à la capsule. Il est soluble dans l'acide azotique étendu.

Silicotungstate quadrimercureux $12\,TuO^3,SiO^2,4\,Hg^2O.$ — Précipité jaune pâle, pesant, que l'on obtient en versant du nitrate mercureux dans les dissolutions des silicotungstates. Insoluble dans l'eau et presque insoluble dans l'acide azotique étendu.

ACIDE TUNGSTOSILICIQUE ET TUNGSTOSILICATES.

Acide tungstosilicique $12\,TuO^3,SiO^2,4\,HO + 20\,Aq$. — L'acide tungstosilicique prend naissance lorsqu'on évapore à sec, à l'aide de la chaleur, une dissolution d'acide silicodécitungstique et que l'on redissout le résidu. Une petite quantité de silice demeure insoluble et la solution concentrée jusqu'à consistance sirupeuse laisse déposer les cristaux d'acide tungstosilicique.

Prisme oblique non symétrique :

mt................	127°34'
pm..............	119°46'
pt................	117°24'

Les cristaux se conservent sans altération ou tombent en déliquescence, suivant l'état hygrométrique de l'atmosphère.

	Calculé.	Trouvé.		
$12\,TuO^3$.........	84,98	85,18	85,14	85,15
SiO^2............	1,83	1,88	1,86	1,85
$8\,HO$............	4,40	3,88	4,19	4,05
$16\,HO$...........	8,79	9,06	8,81	8,95
	100,00	100,00	100,00	100,00

13 équivalents d'acide carbonique sont chassés par la fusion avec du carbonate de soude, soit 17,88-17,65 (calculé : 17,46).

L'acide fond en partie dans son eau de cristallisation au-dessous de 100 degrés, puis se boursoufle et se dessèche ; à 200 degrés, il se délite et ne retient plus que 2 équivalents d'eau. Même après avoir été chauffé au delà de 300 degrés, il se redissout et cristallise de nouveau sans altération.

Il est très soluble dans l'alcool.

Les tungstosilicates s'obtiennent en suturant l'acide par la base ou un carbonate. Lorsqu'on cherche à préparer les tungstosilicates, on obtient presque toujours avec eux une certaine quantité de silicotungstates qui se séparent dans la première cristallisation. On peut attribuer la formation de ces silicotungstates à la présence d'une petite quantité d'acide silicotungstique dans l'acide tungstosilicique brut.

Marignac n'a pu obtenir de combinaison définie de cet acide avec l'ammoniaque.

Tungstosilicate quadripotassique $12\,TuO^3,SiO^2,4\,KO + 20\,Aq$. — Cristaux prismatiques mal déterminés.

Tunsgtosilicate bipotassique $12\,TuO^3,SiO^2,2\,KO,2\,HO + 7\,Aq$. — Il existe deux variétés de ce sel appartenant au système orthorhombique.

Les cristaux de la première variété sont des prismes courts et gros, terminés par la base p et portant une seule facette a^1 :

mm	101°
ma^1	131°
pa^1	122°

Les cristaux de la seconde variété sont de petites lames hexagonales, formées d'un octaèdre rhomboïdal que l'on peut rapporter à la même forme fondamentale que les précédents.

Ce sel est très soluble dans l'eau chaude, beaucoup moins dans l'eau froide.

Tungstosilicate bisodique $12TuO^3,SiO^2,2NaO,2HO + 10Aq$. — Gros cristaux formés d'un rhomboèdre voisin du cube tronqué sur ses arêtes culminantes par un rhomboèdre tangent obtus.

pp	87°
b^1b^1	116°,40′

	Calculé.	Trouvé.
$12TuO^3$	87,44	87,58
SiO^2	1,88	1,75
$2NaO$	3,90	3,79
$4HO$	2,26	2,56
$8Aq$	4,52	4,26
	100,00	99,94

11 équivalents d'acide carbonique sont chassés par la fusion avec du carbonate de soude, soit 15,19; le calcul donne 15,20.

Ce sel a été obtenu, en dissolvant dans une petite quantité d'eau, l'acide tungstosilicique et 2 équivalents de carbonate de soude. Lorsqu'on double la proportion de carbonate de façon à obtenir un sel tétrabasique, on n'obtient qu'une masse gommeuse incristallisable.

Tungstosilicate quadribarytique $12TuO^3,SiO^2,4BaO + 9Aq$. — Lorsqu'on verse de l'eau de baryte dans une dissolution d'acide tungstosilicique, il se produit un précipité qui disparaît par l'agitation; mais, lorsqu'on a dépassé 2 équivalents de base, le sel quadribarytique se dépose en un liquide oléagineux à chaud, visqueux à froid. Exposé à l'air, il devient vitreux, se durcit, et, lorsqu'il a été séché à 100 degrés, il renferme 9 équivalents d'eau.

Lorsqu'on le laisse séjourner plusieurs jours dans l'eau chaude, il devient pulvérulent et renferme 27 équivalents d'eau.

Tungstosilicate bicalcique. $12TuO^3,SiO^2,2CaO,2HO + 20Aq$. — Ce sel, très soluble, ne se dépose en cristaux que lorsque sa dissolution est devenue tout à fait sirupeuse.

Les cristaux offrent l'aspect de tables hexagonales appartenant au système doublement oblique.

Le tungstosilicate tétracalcique est trop soluble pour pouvoir cristalliser.

Tungstosilicate bialuminique $3(12TuO^3,SiO^2),2Al^2O^3,6HO+75Aq$. — Préparé en faisant dissoudre l'alumine en gelée dans l'acide tungstosilicique. Ne cristallise que dans une dissolution sirupeuse en gros cristaux tricliniques.

ACIDE SILICODÉCITUNGSTIQUE.

Le point de départ de la préparation des corps de cette série est la préparation du silicodécitungstate d'ammoniaque que l'on obtient en faisant bouillir le paratungstate d'ammoniaque avec de la silice gélatineuse.

On précipite la dissolution froide de ce sel par les azotates de mercure ou d'argent, et l'on décompose par l'acide chlorhydrique les sels insolubles ainsi obtenus, après les avoir soumis à des lavages prolongés à l'eau froide, pour éviter la transformation de l'acide en acide silicotungstique. Il faut éviter, en outre, l'emploi d'un excès d'acide chlorhydrique.

La dissolution de l'acide silicotungstique, évaporée dans le vide, devient sirupeuse, puis gommeuse, et se prend enfin en un verre parfaitement limpide, faiblement jaunâtre, qui perd de l'eau dans le vide sec pendant plusieurs semaines sans se troubler. Bien desséché dans le vide, il n'éprouve aucune perte de poids à 100 degrés et conserve sa transparence. Il tombe en déliquescence à l'air ; mais en absorbant tout d'abord l'humidité, il décrépite et se réduit en éclats qui sont projetés vivement.

La composition de l'acide vitreux, desséché dans le vide sec ou à 100 degrés, est représentée par la formule

$$SiO^2,10TuO^3,4HO+3Aq.$$

	Calculé.	Trouvé.		
$10TuO^3$............	92,58	»	»	»
SiO^2..............	2,39	2,54	2,27	»
7HO..............	5,03	5,00	4,95	5,34
	100,00			

11 équivalents d'acide carbonique sont éliminés par la calcination de l'acide avec du carbonate de potasse, soit 19,36 pour 100 (calculé : 19,31).

Lorsqu'on fait bouillir sa dissolution et qu'on évapore à sec, l'acide silicodécitungstique se transforme en acide silicotungstique avec mise en liberté de silice.

La dissolution ne précipite pas les sels de baryte, de chaux, de magnésie, d'alumine, de plomb ; elle forme avec l'azotate d'argent un précipité d'un blanc

jaunâtre, lourd, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'acide azotique avec l'azotate mercureux, un précipité blanc, lourd, insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'acide azotique.

Les silicodécitungstates cristallisent mal. Marignac n'a pu obtenir de sel de soude bien défini.

Silicodécitungstate d'ammoniaque $10\,TuO^3,SiO^2,4\,AzH^4O + 8\,Aq.$ — Ce sel se prépare en faisant bouillir du tungstate acide d'ammoniaque avec de la silice gélatineuse. Après avoir filtré et concentré la liqueur, on y ajoute de l'ammoniaque pour remplacer celle qui a été chassée par l'ébullition. Si un excès d'ammoniaque détermine la précipitation d'une partie de la silice, celle-ci se redissout bientôt par l'ébullition, et le sel cristallise par le refroidissement.

Prismes courts terminés par une base droite :

mm..............	119° 0′
pm...............	90° 0′

Neutre, très soluble dans l'eau chaude; il reste en dissolution dans quatre fois et demie son poids d'eau à 18 degrés.

	Calculé.	vé.	
$10\,TuO^3$..........	84,92	85,40	84,85
SiO^2.............	2,20	2,10	2,30
$4\,AzH^4O$..........	7,61	7,44	7,47
$8\,HO$.............	5,27	»	»
	100,00		

A 100 degrés ce sel perd 4 équivalents d'eau, soit 2,70 pour 100 (calculé : 2,63).

Lorsqu'on soumet la dissolution de ce sel à une ébullition prolongée, il se sépare de la silice, et par concentration de la liqueur, on obtient du silicotungstate d'ammoniaque :

$$SiO^2,12\,TuO^3,4\,AzH^4O + 16\,Aq.$$

Marignac avait décrit (*Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LXIX, p. 81) un sel qu'il obtenait en soumettant le silicodécitungstate à une ébullition très prolongée et qui se déposait en prismes courts et striés; mais il n'a pu reproduire ce sel à volonté, et il y a incertitude sur le genre de sels auquel il doit être rapporté.

La formule $3\,AzH^4O,HO,10\,TuO^3,SiO^2 + 9\,Aq.$ correspond à la composition :

	Calculé.	Trouvé.	
$10\,TuO^3$..........	85,42	85,10	87,60
SiO^2.............	2,21	2,40	
$3\,AzH^4O$..........	5,74	5,86	
$10\,HO$............	6,63	»	
	100,00		

Il perd à 100 degrés 5,15 pour 100 d'eau, soit 8 équivalents (calculé : 5,30 pour 100).

Riche (*Ann. de chim. et de phys.* (3), t. L, p. 62) avait décrit sous le nom de *métatungstate neutre* d'ammoniaque, un sel qui paraît identique à celui-ci. Il l'obtenait en faisant bouillir avec de l'acide tungstique récemment précipité, une dissolution de tungstate d'ammoniaque, en ayant soin de remplacer l'eau qui s'évapore ; si on filtre et si on évapore à consistance sirupeuse, le liquide réduit aux 4/5 de son volume, abandonne des cristaux prismatiques.

Riche lui attribuait la formule :

$$AzH^4O,4TuO^3,HO + 3Aq.$$

Acide tungstique....	87,75	87,48	(moyenne : 87,61)
Eau...............	5,02	5,15	

Si l'acide tungstique, employé à cette préparation, renfermait un peu de silice, on s'expliquerait la formule du sel signalé par Marignac.

Lorsqu'on verse dans une dissolution chaude de silicodécitungstate d'ammoniaque du chlorure de baryum, il se forme un précipité qui disparaît par l'agitation. Par le refroidissement, il se dépose un sel double en petits cristaux octaédriques très éclatants, semblables à ceux du silicotungstate sodicobarytique ; mais la composition de ce sel est variable, et il semble qu'il y ait passage d'un silicodécitungstate à un silicotungstate double.

Silicodécitungstates de potasse. — En ajoutant à l'acide silicodécitungstique 4 équivalents de carbonate de potasse, et concentrant, on obtient tout d'abord des dépôts cristallins en croûtes adhérentes à la capsule, puis vers la fin des cristaux prismatiques aciculaires.

Les dépôts cristallins sont formés de lames rhomboïdales, groupées en mamelons, dont la composition paraît être :

$$SiO^2,10TuO^3,4KO + 17Aq$$

Les cristaux prismatiques appartiennent au système orthorhombique :

mm..............	97° 00′
g^1m..............	131° 30′
a^1h^1..............	114° 55′

La composition de ces cristaux ne peut s'accorder avec la formule d'un silicodécitungstate. La formule qui représente rigoureusement les résultats de l'analyse est :

$$SiO^2,11TuO^3,4KO + Aq.$$

Si l'on ajoute seulement 2 équivalents de carbonate de potasse à l'acide silicodécitungstique, il se forme tout d'abord des cristaux de silicotungstate

bipotassique et de tungstosilicate, puis, dans l'eau mère, des cristaux lamellaires mamelonnés de formule

$$SiO^2,10TuO^3,2KO,2HO + 8Aq.$$

Marignac a obtenu quelquefois dans cette même préparation des cristaux très éclatants, un peu jaunâtres, appartenant au système triclinique, et qui constituent soit un mélange, soit un sel double correspondant à la formule

$$SiO^2,11TuO^3,2KO,2HO + 10Aq.$$

Silicodécitungstate quadribarytique. $SiO^2,10TuO^3,4BaO + 22Aq.$ — Lorsqu'on verse l'acide silicodécitungstique dans une dissolution de chlorure de baryum en excès, il se forme un précipité qui se rassemble en une masse glutineuse, insoluble dans l'eau. Exposée à l'air elle devient dure, vitreuse et transparente, mais se ramollit au contact de l'eau. Le sel pulvérisé et séché à l'air retient 22 équivalents d'eau. Mais les lavages sont difficiles et le sel retient du chlorure de baryum et du chlorhydrate d'ammoniaque.

Silicodécitungstate quadriargentique $SiO^2,10TuO^3,4AgO + 3Aq.$ — Poudre légère, d'un blanc un peu jaunâtre, obtenue en versant un excès de nitrate d'argent dans la dissolution du sel ammoniacal. La formule est celle du sel desséché à 100 degrés.

COMBINAISONS BOROTUNGSTIQUES.

Les acides borotungstiques et leurs sels ont été découverts et étudiés par D. Klein (*Ann. de chim. et de phys.* (5), t. XXVIII, p. 350) qui distingue :

L'acide *boroquatuordécitungstique* (ou plus simplement l'acide *borotungstique*), $14TuO^3,BoO^3 + Aq.$;

L'acide *tungstoborique*, $9TuO^3,BoO^3,2HO + 22HO$;

L'acide *boroduodécitungstique*, $12TuO^3,BoO^3,4HO + Aq.$

Indépendamment des sels appartenant à ces trois séries principales, Klein a obtenu deux autres genres de borotungstates, qui ont été moins étudiés que ceux-ci.

ACIDE BOROTUNGSTIQUE ET BOROTUNGSTATES.

L'acide borotungstique n'a pas été isolé. Lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique (méthode appliquée par Marignac à la préparation des acides silicotungstiques) le borotungstate mercureux, on obtient un liquide qui, séparé par

filtration du chlorure mercureux, doit être traité par l'hydrogène sulfuré pour éliminer un peu de mercure resté en dissolution. La liqueur ainsi obtenue ne peut être concentrée par la chaleur ; de l'hydrate tungstique se dépose lorsque l'on élève la température ; en reprenant par l'eau, après évaporation à siccité, on dissout de l'acide tungstoborique.

Par l'évaporation dans le vide, le liquide se décompose également en laissant, comme résidu, une masse poisseuse.

Borotungstate tribarytique $14TuO^3,BoO^3,3BaO,5HO$. — Lorsqu'on additionne une solution chaude et saturée de borotungstate bisodique, de chlorure de baryum en excès dissous dans la plus petite quantité d'eau possible, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et par refroidissement le sel de baryte se dépose en masses blanches, spongieuses.

On fait cristalliser de nouveau après dissolution dans l'eau tiède, en évitant de porter le liquide à l'ébullition. Lorsqu'on le redissout dans l'eau pure, il se décompose en un sel basique et acide métatungstique ou borotungstique qui reste dissous.

	Trouvé.		Calculé.
Acide tungstique......	83,40	à 84,41	84,01
Baryte................	11,78	12,19	11,85

Borotungstate tripotassique $14TuO^3,BoO^3,3KO,HO + 22Aq$. — Par double décomposition entre le sel précédent et le sulfate de potasse.

Fines aiguilles indéterminables qui, au microscope, se montrent formées de prismes à six pans, surmontés d'une pyramide assez obtuse.

Borotungstate triargentique $14TuO^3,BoO^3,3AgO,7HO + Aq$. — Obtenu par double décomposition entre le sel de baryte et le sulfate d'argent. Poudre d'un blanc jaunâtre, presque insoluble à froid, très peu soluble à chaud. Très instable.

Borotungstate sodicotribarytique $14TuO^3,BoO^3\ (3^1/_2BaO, + 1^1/_2NaO)$, $5HO + 29Aq$. — Lorsqu'on ajoute une solution chaude de chlorure de baryum à la solution dense dont on extrait le borotungstate bisodique et qu'on filtre pour séparer le dépôt pulvérulent qui se forme, la solution abandonne par refroidissement de petits cristaux octaédriques peu solubles à froid, plus solubles à chaud.

Borotungstate sodicostrontianique $14TuO^3,BoO^3(3^1/_2SrO + 1^1/_2NaO)$, $6HO + 29Aq$. — Se prépare comme le précédent.

Borotungstate bisodique $14TuO^3,BoO^3,2NaO,4HO + 25Aq$. — Ce sel est le point de départ de tous les composés salins de cette série.

On dissout dans l'eau une partie de tungstate neutre de soude (1) et une partie et demie d'acide borique, on porte à l'ébullition pendant une heure ; l'acide borique se dissout sans qu'il se sépare d'hydrate tungstique.

Par refroidissement des borates sodiques se déposent, et il reste une eau mère très dense, qui souvent est légèrement colorée en violet par un commencement de réduction. Par des concentrations et des évaporations successives on obtient finalement un liquide jaunâtre très dense et très réfringent.

Si à ce liquide on ajoute un grand excès d'acide chlorhydrique, en ayant soin d'opérer à froid, on n'observe aucun dépôt d'hydrate tungstique ; mais au bout de quelque temps, quelquefois même immédiatement, il se dépose une poudre cristalline. En redissolvant ce dépôt dans l'eau et évaporant dans le vide, on obtient une abondante cristallisation en prismes hexagonaux bipyramidés, qu'on purifie par cristallisations successives dans le vide sec. C'est le borotungstate bisodique.

Prismes hexagonaux réguliers terminés par deux pyramides à six faces.

La solution saturée est très dense. Si l'on chauffe ce sel après l'avoir imprégné d'acide sulfurique, il colore la flamme en vert.

	Calculé.	Trouvé.	
$14TuO^3$	81,99	81,83	82,62
$2NaO$	3,12	3,03	3,32
$4HO$	1,81	1,98	1,48
$25Aq$	11,34	11,85	11,56
BoO^3	1,74	1,31	1,02
	100,00	100,00	100,00

Lorsqu'on le chauffe avec du carbonate de soude, on expulse 14 équivalents d'acide carbonique, soit 14,96-15,42 pour 100.

Le calcul donne 15,54 pour 100.

Lorsqu'on porte à l'ébullition une solution d'un borotungstate en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique concentré, il ne se produit pas de trouble ; si l'on étend d'eau froide, le précipité se forme brusquement. En solution acide étendue, le dépôt d'hydrate tungstique se forme dès que la liqueur a été chauffée quelques instants.

ACIDE TUNGSTOBORIQUE ET TUNGSTOBORATES.

Les tungstoborates sont remarquables par leur stabilité. La dissolution peut être évaporée à sec en présence de l'acide chlorhydrique sans présenter trace de décomposition.

Ces sels sont en général bien cristallisés ; ils sont tous très solubles, sauf le sel mercureux qui est insoluble et les sels d'argent et de thallium qui sont peu solubles.

(1) On obtiendrait les mêmes produits en prenant comme point de départ le paratungstate de soude additionné des trois quarts de son poids d'acide borique.

L'acide tungstoborique paraît être bibasique. Les tungstoborates dimétalliques communiquent au tournesol une teinte ronge vineux très faible. Si l'on ajoute une goutte d'une solution alcaline, la liqueur bleuit, puis repasse au rouge après quelques secondes. Après une nouvelle saturation, la teinte rouge ne reparaît plus qu'au bout d'un temps de plus en plus long.

La solution d'acide tungstoborique constitue un réactif précieux des alcaloïdes. Avec les sels de quinine et de cinchonine, elle donne un précipité blanc, insoluble à froid dans les acides. Avec les sels de strychnine, de morphine et de codéine, il se produit un précipité blanc, légèrement jaunâtre, insoluble à froid dans un excès d'eau ou dans les acides étendus.

Avec les peptones, les solutions d'acide tungstoborique donnent un précipité caséeux, soluble dans un excès de l'acide, insoluble dans un excès d'acide azotique. Une solution à parties égales de borax et de tungstate de soude peut remplacer le réactif de Scheibler.

Le point de départ de la préparation des tungstoborates est le tungstoborate de baryte.

Si à la solution chaude de borotungstate sodique incristallisable on ajoute un grand excès de chlorure de baryum, il se forme un abondant précipité pulvérulent qui s'accroît par le refroidissement; après lavage, on le délaye dans de l'eau chaude additionnée d'acide chlorhydrique (1 partie d'acide chlorhydrique pour 3 parties de précipité humide et 10 parties d'eau), on porte à l'ébullition. On évapore à sec et, en chauffant au bain de sable, il se sépare de l'hydrate tungstique. On reprend la masse desséchée par l'eau bouillante, additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et l'on fait bouillir le liquide pendant une heure environ; on filtre, l'hydrate tungstique reste sur le filtre et il passe une solution jaunâtre qui peut se colorer en violet par suite d'un commencement de réduction.

Le tungstoborate de baryte se dépose par le refroidissement; on le purifie par cristallisation.

Acide tungstoborique $9TuO^3,BoO^3,2HO + 22Aq$. — On peut obtenir cet acide par la concentration et l'évaporation à sec de la solution renfermant l'acide borotungstique.

Mais on l'obtient plus aisément en décomposant le tungstoborate de baryte par l'acide sulfurique étendu. On peut porter à l'ébullition et filtrer pour séparer le sulfate de baryte. On concentre par la chaleur, puis dans le vide sec.

Octaèdres quadratiques basés ($a^1a^1 = 109°,43'$; $pa^1 = 125°45'$).

Ces cristaux se conservent très bien à l'air, s'effleurissent dans le vide sec, mais tombent en déliquescence dans l'air saturé de vapeur d'eau. Presque toujours ils sont colorés en jaune plus ou moins foncé. Ils commencent à fondre dans leur eau de cristallisation à 33 degrés.

	Calculé.	Trouvé.			
$9TuO^3$.......	80,61	80,69	»	»	80,25
BoO^3.........	2,72	»	»	»	»
2HO..........	1,38	»	3,02	3,67	3,4 à 220°
22 Aq.........	15,29	»	12,00	12,05	12,99 à 100°
	100,00				

Tungstoborate monosodique $9TuO^3,BoO^3,NaO + 23Aq$. — La solution dense du borotungstate de soude incristallisable, additionnée d'un grand excès d'acide chlorhydrique et évaporée à sec, laisse un abondant dépôt d'acide tungstique. Si l'on recommence ce traitement à plusieurs reprises et si l'on reprend par une petite quantité d'eau, on obtient, en évaporant dans le vide sec, une masse cristalline colorée en violet ou en vert de tungstoborate monosodique. On purifie ce sel en le redissolvant dans l'eau bouillante et le sel se dépose par refroidissement en petits octaèdres basés.

Octaèdres quadratiques basés, efflorescents, isomorphes de l'acide tungstoborique.

Ce sel est très soluble dans l'eau; sa solution saturée à 19 degrés renferme 16 parties d'eau et 84 parties de sel.

	Calcule.	Trouvé.		
$9TuO^3$..........	79,27	78,30	79,45	79,20
NaO.............	2,35	2,34	2,92	2,70
BoO^3...........	2,65	2,31	»	1,79
2HO............	1,38	2,76	»	2,03
21 Aq..........	14,35	14,29	14,18	14,28
	100,00	100,00		100,00

10 équivalents d'acide carbonique sont chassés par fusion avec du carbonate de soude, soit 16,70 pour 100 (calculé : 17,05).

Tungstoborate bisodique $9TuO^3,BoO^3,2NaO + 11Aq$. — Lorsque l'on maintient à l'ébullition pendant plusieurs heures, en renouvelant l'eau à mesure qu'elle s'évapore, une solution de borax et qu'on y projette de l'hydrate tungstique pur, une partie de cet hydrate s'y dissout. Par refroidissement, de l'acide borique se dépose; l'eau mère, après de nouvelles concentrations et séparation de l'hydrate borique, atteint une densité de 2,7 environ. Elle laisse déposer par refroidissement un sel en cristaux clinorhombiques, ne portant d'autres modifications que des biseaux latéraux.

Ce sel est probablement le tungstoborate bisodique $9TuO^3,BoO^3,2NaO + 11Aq$. Il est identique au sel bisodique que l'on obtient en partant du tungstoborate de baryte et l'on peut en retirer un acide doué de toutes les propriétés de l'acide tungstoborique.

	Calculé.	Trouvé.			
Acide tungstique....	83,58	83,83	83,09	83,76	83,95
Soude............	4,96	»	4,62	5,10	4,72

Tungstoborate biammonique $9\,TuO^3,BoO^3,2\,AzH^4O + 18\,Aq.$ — Par double décomposition entre le tungstoborate bibarytique et le sulfate d'ammoniaque.

Octaèdres qui paraissent réguliers, très efflorescents.

Ce sel est peut-être isomorphe avec l'acide tungstoborique.

Tungstoborate bipotassique $9\,TuO^3,BoO^3,2KO + 13\,Aq.$ — On peut obtenir ce sel par double décomposition en partant du tungstoborate de baryte. On l'obtient également en traitant le paratungstate de baryte par l'acide borique. On projette à cet effet, dans une capsule de porcelaine contenant 5 litres d'eau à l'ébullition, 500 grammes de paratungstate de potasse et 500 grammes d'acide borique. Par refroidissement, il se dépose d'abord de l'acide borique, puis un sel en petites aiguilles qui constitue le tungstoborate bipotassique. On le débarrasse d'acide borique par des lavages à l'alcool et des cristallisations successives.

Ce sel est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid.

Prismes hexagonaux réguliers terminés par un pointement assez obtus.

Tungstoborate de baryte $9\,TuO^3,BoO^3,2\,BaO + 18\,Aq.$ — Octaèdres quadratiques, simples ou basés lorsque le sel se dépose d'une solution légèrement chlorhydrique, ou cristaux ayant l'apparence de cubo-octaèdres lorsqu'on le fait recristalliser dans l'eau pure. Très efflorescent. Soluble à froid dans quatre fois son poids d'eau, à chaud dans moins de la moitié de son poids de ce dissolvant.

a^1p	124°
a^1m...............	125°32′
a^1a^1..............	107°39′

Il se rapproche du métatungstate de baryte par sa forme et sa teneur en acide tungstique, mais il s'en distingue par sa stabilité en présence de l'eau froide, qui décompose le métatungstate, et par l'acide qui en dérive.

Tungstoborate de chaux $9\,TuO^3,BoO^3,2\,CaO + 15\,Aq.$ — Préparé par dissolution du carbonate de chaux dans l'acide tungstoborique. Cristallise de sa dissolution très concentrée en prismes anorthiques.

La solution saturée du tungstoborate de chaux est remarquable par sa grande densité : 3,10 environ.

Tungstoborate de magnésie $9\,TuO^3,BoO^3,2\,MgO + 22\,Aq.$ — Par double décomposition entre le sel de baryte et le sulfate de magnésie.

Prismes clinorhombiques.

Tungstoborate de thallium $9\,TuO^3,BoO^3,2\,TlO + 5\,Aq.$ — Petites paillettes cristallines qui, au microscope, paraissent formées de tables rectangulaires portant sur les angles des facettes inclinées à 45 degrés sur les faces latérales du prisme.

Prisme orthorhombique.

Tungstoborate d'argent $9 TuO^3,BoO^3,2 AgO + 14$ Aq. — Poudre cristalline d'un blanc légèrement jaunâtre, obtenue en décomposant le tungstoborate de baryte par une dissolution de sulfate d'argent. Très peu soluble à froid.

Tungstoborate de manganèse $9 TuO^3,BoO^3,2 MnO + 18$ Aq. — Beaux cristaux roses, probablement orthorhombiques. Les cristaux perdent leur éclat dès qu'on les sort de leur eau mère. La densité de la solution saturée est 3,15 à 19 degrés. Le sel se dissout à 19 degrés dans 13 pour 100 de son poids d'eau.

Tungstoborate de cuivre $9 TuO^3,BoO^3,2 CuO + 19$ Aq. — Cristaux d'un bleu pâle, probablement anorthiques. La densité de sa solution saturée est 2,6.

Tungstoborate de cobalt $9 TuO^3,BoO^3,2 CoO + 18$ Aq. — La solution de ce sel, obtenue par double décomposition entre le sulfate cobaltique et le tungstoborate bibarytique, est très dense. A la température de 19 degrés, D=3,36-3,37. Cette solution présente une teinte rouge tellement prononcée que, sous une épaisseur de quelques centimètres, elle éteint à peu près toute radiation lumineuse.

Prismes clinorhombiques (m-$m = 60°$; $g^1 e^1 = 112° 40'$).

Tungstoborate de nickel $9 TuO^3,BoO^3,2 NiO + 18$ Aq. — Prismes probablement clinorhombiques, d'une couleur vert-pomme assez foncée. La densité de la solution saturée à 19 degrés est 3,32-3,34 : elle renferme 9 parties d'eau pour 91 parties de sel cristallisé.

Tungstoborate de cadmium $9 TuO^3,BoO^3,2 CdO + 18$ Aq. — Octaèdres orthorhombiques ($pa^1 = 121°$; $a^1 a^1 = 118°$; $pe^1 = 121°$).

La solution saturée est d'un beau jaune clair. La densité à 19 degrés est 3,281. — Les cristaux simplement égouttés sur un entonnoir, fondent dans l'eau de cristallisation et la petite quantité d'eau mère qui les imprègne, à une température de 70-80 degrés, en donnant un liquide de densité supérieure à 3,6.

Par évaporation et refroidissement, la solution du tungstoborate de cadmium donne un deuxième hydrate cristallisé en prismes anorthiques qui paraissent isomorphes avec le sel de calcium.

L'existence de ces deux variétés a été vérifiée par G. Linck (*Zeitchr. f. Kryst.*, t. XII, p. 442 et *Bull. de la Soc. de chim.*, t. XLVII, p. 562).

Tungstoborate de plomb $9 TuO^3,BoO^3,2 PbO + 12$ Aq. — Préparé en saturant l'acide tungstoborique par le carbonate de plomb. Paillettes cristallines très éclatantes et très réfringentes, du système clinorhombique. L'eau pure le décompose.

Tungstoborate d'uranium $(9 TuO^3,BoO^3)^3(U^2O^3)^3 7 HO + 23$ Aq. — Croûtes cristallines formées par l'enchevêtrement de masses sphéroïdales radiées. Très

soluble dans l'eau. La solution qui présente la fluorescence propre aux sels d'urane est très dense ; la densité est supérieure à 3,10.

Tungstoborate chromique $(9TuO^3,BoO^3)^3,2Cr^2O^3,6HO + 68Aq$. — Petites lamelles rhomboïdales violacées, très efflorescentes. Sa solution, d'un vert noirâtre, a une densité de 2,80.

Tungstoborate d'alumine $(9TuO^3,BoO^3)^3,2Al^2O^3 + 6HO + 59Aq$. — Petits cristaux d'apparence rhomboédrique, indéterminables ; cristallise difficilement au sein d'une solution presque sirupeuse.

Tungstoborate mercureux $9TuO^3,3Hg^2O,BoO^3 + 14Aq$.(?). — Poudre jaune pâle très dense, obtenue en précipitant une solution d'un tungstoborate soluble par l'azotate mercureux. A peu près insoluble dans l'eau.

Tungstoborate de lithine. — Sel très difficilement cristallisable ; par évaporation spontanée dans le vide sec, on peut obtenir de gros cristaux d'apparence clinorhombique. Très soluble dans l'eau ; sa solution a une densité voisine de 3.

Tungstoborate de zinc. — Aiguilles brillantes enchevêtrées, probablement clinorhombiques. La densité de sa solution atteint 3,15.

Tungstoborate de didyme. — Octaèdres roses.

Tungstoborate cérique. — Paraît incristallisable. La densité de sa solution est supérieure à 3.

Tungstoborate ferrique. — Très difficilement cristallisable ; la solution a une densité de 3 environ.

Tungstoborate ferreux. — Ne paraît pas pouvoir être obtenu à l'état de pureté ; la liqueur bleuit par suite d'une réduction effectuée aux dépens de l'oxyde ferreux.

Tungstoborate mercurique. — Préparé par l'action de l'acide tungstoborique sur l'oxyde jaune de mercure. Très soluble.

Tungstoborate de strontium. — Beaucoup plus soluble que le sel correspondant de baryum.

Tungstoborates antimonieux et antimonique. — L'acide antimonieux et l'acide antimonique se dissolvent dans une solution d'acide tungstoborique et forment des composés cristallisables qui paraissent jouer le rôle d'*acides minéraux complexes ternaires.*

BORODUODÉCITUNGSTATES.

En portant à l'ébullition poids égaux du pentamétaborate potassique de Laurent ($5BoO^3,KO,4HO+4HO$), dissous dans un grand excès d'eau et d'hydrate tungstique, et maintenant à l'ébullition pendant plusieurs heures, l'hydrate tungstique se dissout. Il se dépose par refroidissement de l'hydrate borique et un sel en aiguilles solubles dans l'eau, qui se purifie par des lavages à l'alcool et des cristallisations successives.

Sa composition correspond à la formule

$$12TuO^3,BoO^3,2HO,2KO + 16Aq.$$

On obtient un sel double de baryte et de potasse, en gros octaèdres du système quadratique, en ajoutant à la dissolution de ce sel du chlorure de baryum et de l'acide chlorhydrique :

$$12TuO^3,BoO^3,3BaO,KO + 28Aq.$$

On peut, en le précipitant à l'état de sel mercureux, retirer du sel potassique un acide qui se décompose en partie par la concentration à chaud en présence de l'acide chlorhydrique, en donnant un dépôt d'hydrate tungstique et un produit qui probablement est l'acide tungstoborique.

COMBINAISONS PHOSPHOTUNGSTIQUES.

L'existence d'un acide phosphotungstique a été signalée en premier lieu par Scheibler. D'autres combinaisons analogues ont été préparées depuis par W. Gibbs et par Sprenger.

Recherches de Scheibler. — On sait que l'acide métatungstique est un réactif très sensible des bases organiques; Scheibler avait observé qu'en ajoutant de l'acide phosphorique à une dissolution de tungstate de soude, on obtenait également un réactif des alcalis organiques, et il avait attribué tout d'abord ces propriétés à la formation de l'acide métatungstique; Scheibler reconnut ultérieurement qu'il existait des combinaisons phosphotungstiques et en fit l'étude (*Deut. chem. Gesell.*, t. V, p. 801).

Scheibler obtint un premier sel de soude en dissolvant dans l'eau bouillante le paratungstate sodique auquel il attribuait la composition $3NaO,7TuO^3+16HO$, additionnant la liqueur de la moitié de son poids d'une dissolution d'acide phosphorique de densité 1,13 et chauffant quelques instants. Au bout de quelques jours le sel se déposait en beaux cristaux dont la composition correspondait à la formule brute :

$$Tu^{12}Ph^3O^{62}Na^5H^{11} + 13H^2O^2.$$

Par double décomposition avec le chlorure de baryum, il a pu préparer un sel de baryte peu soluble et en décomposant celui-ci par l'acide sulfurique, un acide phosphotungstique. L'acide phosphotungstique cristallise de sa dissolution convenablement concentrée en octaèdres réguliers, doués de l'éclat adamantin. La composition de ces cristaux est :

$$Tu^{22}PhO^{86}H^{15} + 18H^2O^2.$$

Cet acide est très soluble dans l'eau : sa solution saturé à 12°,5 en renferme 66,85 pour 100.

En prenant comme point de départ le tungstate acide $5NaO, 12TuO^3 + 28HO$, Scheibler obtint un second acide phosphotungstique :

$$PhTu^{20}O^{76}H^{11} + 8H^2O^2.$$

Celui-ci se présente en cristaux d'apparence cubique; mais l'action exercée sur la lumière polarisée montre qu'ils appartiennent à un système autre que le premier système.

Ces deux acides, le second principalement, jouissent de la propriété de précipiter les alcaloïdes de leurs dissolutions salines; ainsi ils troublent des liqueurs ne renfermant que 1/200 000 de strychnine et 1/100 000 de quinine.

Les formules des combinaisons phosphotungstiques n'ont été données par Scheibler qu'avec réserve.

Recherches de W. Gibbs. — En reprenant l'étude des combinaisons phosphotungstiques, W. Gibbs a été conduit à admettre l'existence de 6 séries de combinaisons, renfermant pour 1 équivalent d'acide phosphorique 24, 22, 20, 18, 16 et 14 équivalents d'acide tungstique. Pour quelques-unes de ces séries l'acide n'a pas été isolé.

La série des composés renfermant $20TuO^3$, qui a été préparée tout d'abord, a été obtenue en prenant comme point de départ la réaction suivante :

Le mélange des deux dissolutions de tungstate monosodique et de phosphate bisodique est additionné d'acide sulfurique jusqu'à réaction acide; si l'on continue d'ajouter de l'acide azotique, on obtient une petite quantité d'un sel de soude insoluble. En évaporant la liqueur, on sépare des cristaux d'azotate de soude, puis de magnifiques cristaux d'un sel très acide dont la composition probable est :

$$20TuO^3, PhO^5, NaO, 7HO + 16HO.$$

A partir de ce sel de soude, W. Gibbs a obtenu la série des composés suivants :

$$20TuO^3, PhO^5, 8HO + Aq.$$
$$20TuO^3, PhO^5, NaO, 7HO + 16Aq.$$
$$20TuO^3, PhO^5, 2BaO, 6HO + 24Aq.$$
$$20TuO^3, PhO^5, 6BaO, 2HO + 44Aq$$
$$20TuO^3, PhO^5, 7KO, HO + 27Aq.$$
$$20TuO^3, PhO^5, 8KO + 18Aq.$$

L'acide cristallise en octaèdres volumineux, brillants, mais efflorescents; le sel heptapotassique est en cristaux incolores qui se déposent facilement de ses dissolutions bouillantes. Le sel octopotassique est moins soluble; il paraît correspondre à la saturation complète de l'acide.

Sans entrer dans le détail des recherches de W. Gibbs, nous dirons seulement que tous les composés phosphostungstiques ont été préparés en maintenant à l'ébullition pendant quelque temps un mélange de tungstate monosodique et de phosphate disodique, puis ajoutant de l'acide azotique ou chlorhydrique jusqu'à ce que la liqueur soit acide et on laisse cristalliser. Dans certains cas, il convient d'ajouter à la liqueur du bromure de potassium ou de l'azotate de potasse pour transformer le sel de soude en sel de potasse, car fréquemment celui-ci cristallise plus facilement. Dans d'autres cas, on fond le mélange de phosphate et de tungstate dans un creuset de platine ou bien encore on dissout l'acide tungstique dans le phosphate alcalin. Quant aux formules adoptées, on conçoit facilement qu'elles ne puissent être données que sous toutes réserves, car l'analyse de composés aussi complexes est fort délicate et de petites différences dans les dosages d'acide phosphorique suffisent pour changer notablement le rapport des deux acides ; la difficulté de l'étude de ces sels est en outre accrue par ce fait, que les sels des diverses séries peuvent se mélanger ou même se transformer par des dissolutions et de cristallisations successives.

L'acide

$$24\,TuO^3,PhO^5,6HO + 77\,HO$$

obtenu en décomposant par l'acide chlorhydrique le sel de mercure (préparé lui-même en précipitant par le nitrate mercureux une dissolution rendue acide de 24 équivalents de tungstate neutre pour 1 équivalent de phosphate bisodique) est en octaèdres brillants, incolores ou jaunâtres ; on l'obtient ainsi en évaporant dans le vide sa dissolution. Il est possible qu'il soit identique au composé décrit par Scheibler :

$$Tu^{22}PhH^{15}O^{86} + 18\,H^2O^2$$

que l'on peut écrire:

$$22\,TuO^3,PhO^5,6\,HO + 45\,HO.$$

Recherches de Sprenger. — Un acide phosphotungstique renfermant 24 TuO^3 a été obtenu également par Sprenger (*Journ. fur prakt. Chem.* (2), t. XXII, p. 418).

Le tungstate de baryte en suspension dans l'eau, est additionné d'acide phosphorique, puis d'une quantité d'acide sulfurique équivalente au baryum ; on chauffe, on filtre, et l'on concentre tout d'abord au bain-marie, puis enfin dans le vide sec. L'acide se dépose en cristaux adamantins du système régulier, très solubles dans l'eau ; il ne diffère de l'acide obtenu par W. Gibbs que par la proportion d'eau :

$$24\,TuO^3,PhO^5 + 61\,HO.$$

Saturé par le carbonate de baryte, il donne trois sels :

$$24TuO^3,PhO^5 + 3BaO + 58HO$$
$$24TuO^3,PhO^5 + 2BaO + 59HO$$
$$24TuO^3,PhO^5 + BaO + 60HO$$

Sprenger a préparé également trois sels de cuivre correspondants.

COMBINAISONS ARSÉNIOTUNGSTIQUES.

Les acides arséniotungstiques et leurs sels ont été obtenus par W. Gibbs et M. Fremery (*Deut. Chem. Gesell.*, t. XVII, p. 296) ; ils sont moins connus que les acides mixtes précédents, et leur formule n'est probablement pas encore fixée avec certitude

Acide arséniotungstique, $19\,TuO^3,AsO^5,HO + Aq$ (?). — En maintenant en digestion, au bain-marie, du tungstate neutre de baryte BaO,TuO^3, avec un mélange d'acide arsénique et d'une quantité équivalente d'acide sulfurique, M. Fremery a obtenu une liqueur jaune d'or, qui, concentrée dans le vide, laissa déposer des tables hexagonales allongées, inaltérables à l'air, d'un acide arséniotungstique.

La dissolution saturée a pour densité 3,279 à + 16 degrés.

Les cristaux d'acide arséniotungstique, difficiles à débarrasser de leur eau mère sirupeuse, n'ont pas été analysés ; mais cet acide forme des sels bien définis.

Il est possible qu'il existe un autre acide arséniotungstique différent du précédent par sa forme cristalline et par la densité (2,241) de sa solution saturée.

Arséniotungstates, $19\,TuO^3,AsO^3MO + Aq$. — Par réaction de la dissolution acide sur divers nitrates métalliques, et concentrant au bain-marie, M. Fremery a obtenu des arséniotungstates cristallisés.

Le sel de potasse $19\,TuO^3,AsO^5,KO + 16\,HO$ est efflorescent ; aussi le dosage de l'eau est-il incertain.

Sel d'ammoniaque : $19\,TuO^3,AsO^5,AzH^4O + 18\,HO$.

Le sel de baryte est en petits grains cristallins.

Sel d'argent : précipité brun.

M. Fremery a obtenu en outre les sels de cuivre, de cobalt et de nickel en cristaux bien définis.

Arséniotungstates de W. Gibbs. — En évaporant une dissolution du paratungstate de potasse $5\,KO,12\,Tu\,O^3 + Aq.$ avec un excès d'arséniate monopotassique, W. Gibbs a obtenu un arséniotungstate de potasse insoluble : $6\,TuO^3,AsO^5,3\,KO,3\,HO$.

Ce même savant a préparé un sel d'ammonium $6\,TuO^3,AsO^5,4\,AzH^4O,2\,HO + 3\,HO$ et un sel d'argent $16\,TuO^3,AsO^5,6\,AgO + 11\,HO$; ce sont des précipités blancs.

COMBINAISONS VANADIOTUNGSTIQUES.

Comme les acides phosphorique et arsénique, l'acide vanadique forme avec l'acide tungstique des acides complexes qui ne sont encore que bien imparfaitement connus. Ils ont été particulièrement étudiés par W. Gibbs (*Amer. Chem. Journ.*, t. V, p. 361).

Vanadiotungstates de la première série. — En mélangeant à une dissolution bouillante contenant 12 parties de tungstate d'ammoniaque une dissolution renfermant 5 parties de métavanadate d'ammoniaque, on obtient un liquide orange, qui, évaporé, laisse déposer une croûte cristalline jaune orange. Ce sel, peu soluble dans l'eau froide, se dissout dans l'eau bouillante et se dépose de nouveau par le refroidissement sans éprouver d'altération sensible.

L'analyse du sel de plomb, obtenu par double décomposition, conduit à la formule

$$5\,TuO^3,VO^5,4(AzH^4O),2\,HO + 11\,Aq.$$

En faisant bouillir le tungstate monobarytique avec une solution de métavanadate d'ammoniaque, on obtient une dissolution jaune-orange qui laisse déposer, en se refroidissant, des tables carrées d'un rouge foncé.

Vanadiotungstates acides de la deuxième série. — La dissolution de métavanadate d'ammoniaque dissout facilement à l'ébullition l'acide tungstique et forme une liqueur d'un jaune orange. La liqueur filtrée, mélangée avec une dissolution de chlorhydrate de triméthylamine, donne, après quelque temps de repos, des cristaux jaunes et des cristaux rouge-orange.

En faisant bouillir une dissolution de tungstate de soude avec de l'oxyde de vanadium, on obtient une dissolution d'un vert orangé. Oxydée par l'acide azotique, elle prend une couleur orange et la liqueur acide laisse déposer par le repos un corps cristallin jaune de soufre, dont la composition est :

$$10\,TuO^3,VO^5,6\,HO + 16\,Aq.$$

Acide vanadiotungstique. — W. Gibbs a obtenu en outre accidentellement dans une eau mère des préparations précédentes un corps cristallisé en belles aiguilles, ayant comme composition :

$$18\,TuO^3,VO^5,6\,HO + 30\,Aq.$$

COMBINAISONS HYPOPHOSPHOTUNGSTIQUES.

Quelques combinaisons hypophosphotungstiques ont été obtenues par Wolcott Gibbs (*Am. Chem. Journ.*, t. V, p. 361) de la façon suivante :

Une solution concentrée d'acide hypophosphoreux (12 parties) est additionnée

d'une solution concentrée de tungstate neutre de soude (5 parties); le liquide se trouble, jaunit et se prend au bout de quelque temps en une masse gélatineuse d'un jaune pâle. On dissout celle-ci dans l'eau bouillante, on ajoute de l'acide bromhydrique et l'on obtient ainsi un précipité blanc cristallin que l'on purifie par de nouvelles cristallisations.

La dissolution de ce sel de soude ne précipite pas par le sulfate de cuivre ; le nitrate d'argent trouble la liqueur et l'argent se dépose, lorsqu'on porte à l'ébullition; le nitrate mercureux donne un précipité volumineux blanc, puis jaune et jaune verdâtre. Le chlorure de baryum donne un précipité blanc cristallin.

Le sel de potassium est à réaction acide ; il correspondrait à la formule

$$18TuO^3,3(PhH^3O^4),4KO + 7HO$$

que l'on peut écrire :

$$2[6TuO^3,(PhH^3O^4),2KO] + 6TuO^3,(PhH^3O^4),2HO + 5HO$$

dérivant d'un acide de formule simple :

$$6TuO^3,PhH^3O^4,2HO.$$

COMBINAISONS PLATINOTUNGSTIQUES.

W. Gibbs (*Deut. Chem. Gesell.*, t. XX, p. 1384) a obtenu des combinaisons platinotungstiques analogues aux combinaisons silicotungstiques.

Lorsqu'on chauffe, en effet, du bioxyde de platine avec une dissolution d'un tungstate alcalin acide, il se dissout assez facilement et donne un sel d'un acide platino-tungstique, dont la composition est celle de l'acide silico-décitungstique de Marignac.

Si l'on emploie le paratungstate de soude, on obtient une liqueur verdâtre, qui devient rouge par la concentration et laisse déposer de grands et beaux cristaux d'un vert-olive. La composition de ce sel correspond à la formule

$$10TuO^3,PtO^2,4NaO + 25HO.$$

Ce sel est très soluble dans l'eau, et la liqueur donne avec les dissolutions métalliques des précipités floconneux ou cristallins ; elle précipite également les alcaloïdes.

Ce sel existe sous une modification isomérique de la précédente, en gros cristaux jaune de miel, à l'éclat adamantin. Des sels de potasse et d'ammoniaque de cette seconde série (sels jaunes) ont été préparés également et ont comme formule :

$$10TuO^3,PtO^2,4KO + 9HO$$
$$10TuO^3,PtO^2,4(AzH^4O) + 12HO.$$

Ces trois sels présentent une légère réaction acide.

COMBINAISONS TELLUROTUNGSTIQUES.

Daniel Klein, à qui l'on doit la découverte des combinaisons borotungstiques et qu'une mort prématurée a ravi à la science, avait ébauché l'étude des actions exercées par les acides tellureux et telluriques sur les paratungstates alcalins. Nous reproduisons textuellement la très courte communication qu'il fit à ce sujet à la Société chimique de Paris (t. XLII, p. 169, 1884) :

« L'acide tellureux se dissout abondamment dans les solutions de paratungstates de sodium, d'ammonium et de potassium; avec le sel de sodium, on obtient une eau mère dense et des cristaux micacés. L'eau mère ne précipite plus à froid par l'acide chlorhydrique, et présente une assez grande résistance à l'action de cet acide à chaud; elle n'est décomposée qu'après plusieurs évaporations à siccité. L'analyse qualitative y fait reconnaître la présence de l'acide tellureux, qui n'est précipité par le bisulfite de soude ou l'acide sulfureux qu'après addition, à froid, d'acide chlorhydrique.

« Par l'action de l'acide tellureux sur les paratungstates de potassium et d'ammonium, on n'obtient aucun composé bien cristallisé, mais des dépôts pulvérulents, où la présence de l'acide tungstique et celle de l'acide tellureux semblent marquées; ces produits se comportent comme des tungstotellurites.

« Par l'action de l'acide tellurique sur le paratungstate de potassium, nous avons obtenu un produit bien cristallisé, renfermant de la potasse et les acides tungstique et tellurique.

« Nous n'indiquons pas la composition de ce sel, parce que nous n'en avons pas obtenu des analyses concordantes, mais nous en signalons l'existence, c'est un tungstotellurate. »

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC LE TUNGSTÈNE.

Le soufre forme avec le tungstène deux composés :

le bisulfure...................... TuS^2
le trisulfure..................... TuS^3,

On connaît de nombreuses combinaisons de ce dernier avec les sulfures alcalins.

BISULFURE. TuS^2.

PRÉPARATION.

Berzelius a préparé ce sulfure en mélangeant l'acide tungstique avec six parties de cinabre, tassant le tout dans un creuset placé lui-même, enveloppé de charbon, dans un second creuset, et chauffant pendant une demi-heure

jusqu'au rouge blanc. On obtient le même produit en faisant passer des vapeurs de soufre ou de l'hydrogène sulfuré sur l'acide tungstique chauffé au rouge vif dans un tube de porcelaine, ou plus facilement encore, en décomposant le trisulfure par la chaleur.

Von Borch obtenait le bisulfure en fondant le tungstène métallique avec du soufre (*Jahresbericht für* 1851, p. 344).

C'est aussi ce bisulfure que l'on obtient un faisant passer en courant d'hydrogène sulfuré ou du sulfure de carbone sur le tungstène, ou même sur un mélange d'acide tungstique et de charbon chauffé au rouge vif. Mais, par l'une ou l'autre de ces méthodes, le rendement est faible, l'opération pénible et longue, et le procédé de préparation le plus simple paraît être celui qui a été adopté par Riche (*Ann. de chimie et de physique* (3), t. L, p. 26). On mêle avec soin dans un creuset de terre, poids égaux de soufre et d'un bitungstate de potasse obtenu par la fusion de 1 équivalent de tungstate avec 1 équivalent d'acide tungstique, et l'on chauffe au coke pendant une demi-heure; la matière fondue est coulée sur une pierre et réduite en poudre; on lave celle-ci avec de l'eau chaude et l'on filtre. On obtient ainsi la quantité théorique de sulfure.

Corleis (*Liebig's Ann. der Chem.*, t. CCXXXII, p. 244) a obtenu le bisulfure de tungstène en décomposant le sulfotungstate d'ammoniaque par la chaleur dans un courant d'acide carbonique; le sulfure reste sous la forme d'une matière grise, poreuse, ayant conservé la forme du produit primitif.

PROPRIÉTÉS.

Le bisulfure obtenu par la méthode de Riche est en cristaux très ténus, d'un noir, bleuâtre, s'écrasant sous la plus légère pression tachant le papier ou la main comme la plombagine.

Obtenu à température élevée par l'action de l'hydrogène sulfuré ou du sulfure de carbone soit sur le tungstène, soit sur un mélange d'acide tungstique et de charbon, il est fortement agrégé, ne s'écrase qu'avec peine sous les doigts et ne tache le papier ou la porcelaine que si on l'écrase fortement.

Le bisulfure de tungstène est tout à fait insoluble dans l'eau.

Chauffé à un violent feu de forge et dans un tube de platine traversé par un courant d'hydrogène, il est ramené à l'état métallique (Riche, Corleis). Chauffé au contact de l'air, il brûle en dégageant de l'acide sulfureux; l'eau régale l'oxyde et le transforme en acide tungstique.

COMPOSITION.

	Calculé.	I	II	III
Tu.........	74,20	75,05—74,37	73,26—73,07	74,25
S^2..........	25,80	—	—	25,74
	100,00			99,99

I. Analyses par Riche d'un produit obtenu dans l'action du sulfure de carbone sur un mélange de charbon et d'acide tungstique.

II. Analyses par Riche du bisulfure résultant de l'action du soufre sur le bitungstate potassique.

III. Moyennes des analyses de Corleis.

TRISULFURE TuS^3.

PRÉPARATION.

Berzelius préparait le trisulfure de tungstène en dissolvant l'acide tungstique hydraté dans un sulfhydrate de sulfure alcalin, précipitait la liqueur par un excès d'acide et lavait le précipité qu'il laissait dessécher. Le meilleur procédé de préparation consistait à faire passer dans la dissolution d'un tungstate alcalin, un courant prolongé d'hydrogène sulfuré et à mélanger la dissolution du sulfotungstate avec un excès d'acide.

La dissolution du sulfosel était obtenue par von Uslar en chauffant au rouge vif dans un creuset de Hesse un mélange de 1 partie de wolfram avec 0,2 partie de charbon pulvérisé, 3 parties de soufre et 3 parties de carbonate de soude; la masse était reprise par l'eau et traitée par un excès d'acide sulfurique.

L'un ou l'autre de ces procédés fournit une matière impure, renfermant de l'acide tungstique et dégageant de l'eau par la distillation.

La préparation d'un sulfotungstate alcalin bien pur et de composition nettement déterminée, est en effet essentielle, et sans parler du procédé de von Uslar, qui est aussi défectueux, il est manifeste, d'après les observations faites par Berzelius lui-même, que les sulfotungstates qu'il a étudiés étaient souvent mélangés d'une combinaison de ce sel avec le tungstate alcalin, ou si l'on veut d'un oxysulfotungstate; on ne prenait, en outre, aucune précaution pour effectuer la précipitation du sulfure à l'abri de toute action oxydante de l'air.

Corleis (*Liebig's Ann. Chem.*, t. CCXXXII, p. 244), ayant réussi à obtenir un sulfotungstate alcalin pur, a préparé le trisulfure en précipitant la dissolution du sulfotungstate d'ammoniaque par un excès d'acide chlorhydrique, dans un vase complètement rempli; le précipité était décanté, lavé avec une dissolution d'hydrogène sulfuré, filtré à l'abri de l'air et desséché à 100 degrés dans un courant d'acide carbonique.

PROPRIÉTÉS.

Le trisulfure est d'une couleur brune hépatique : il devient noir par dessiccation et reprend sa couleur primitive par la pulvérisation.

Il est, d'après Berzelius, légèrement soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante; en ajoutant soit un acide, soit du sel ammoniac à la dissolution, on précipite le sulfure. En le faisant bouillir avec de l'eau, on observe un léger dégagement d'hydrogène sulfuré, et il est probable que le sulfure se trouve ainsi en partie oxydé.

Desséché et soumis à la distillation, le trisulfure donne de l'eau et de l'hydrogène sulfuré ; puis du soufre se sépare, et il reste du bisulfure de tungstène (Berzelius). Il est probable, comme on l'a fait remarquer plus haut, que le sulfure obtenu par Berzelius était impur, c'est-à-dire mélangé d'oxyde tungstique hydraté.

Le sulfure de tungstène est soluble lentement dans l'ammoniaque et dans les alcalins caustiques. Il se dissout à froid dans les dissolutions concentrées des carbonates alcalins, avec dégagement d'acide carbonique (Berzelius, Corleis).

COMPOSITION.

L'analyse faite par Corleis du trisulfure donne :

	Calculé.	Trouvé.	
Tu............	65,71	65,90	65,62
S^3............	34,29	34,07	34,23
	100,00	99,97	99,85

SULFOTUNGSTATES ET OXYSULFOTUNGSTATES.

Berzelius a signalé le premier (*Pogg. Ann.*, t. VIII, p. 267) l'existence des sulfosels de tungstène et étudié quelques-uns d'entre eux. Ces recherches de Berzelius faisaient partie d'un travail d'ensemble sur les *sulfosels*, dans lequel il se proposait d'établir une analyse étroite entre les sels oxygènes et les sels doubles sulfurés ; aussi s'est-il borné le plus souvent à constater l'existence de ces combinaisons sans en faire une étude approfondie. L'étude des sulfosels alcalins de tungstène a été reprise par Corleis (*Liebig's Annal. der Chem.*, t. CCXXXII, p. 244), qui a réussi à distinguer divers genres bien distincts de combinaisons sulfurées. Les unes ne renferment, à côté du métal, que du tungstène et du soufre, ce sont les *sulfotungstates* proprement dits ou *sulfotungstates normaux;* les autres renferment, en outre, de l'oxygène, ce sont les *oxysulfotungstates* que l'on distingue en *monosulfotungstates*, *bisulfotungstates* et *trisulfotungstates*.

Caractères distinctifs des sulfotungstates et des oxysulfotungstates (Corleis). — Si l'on additionne la solution d'un sulfotungstate d'un mélange d'alcool et d'éther, puis d'acide chlorhydrique, la liqueur éthérée se colore en brun foncé, tandis que la couche aqueuse reste incolore et claire; si l'on opère de même avec un oxysulfotungstate, l'éther se colore plus ou moins, mais on voit apparaître dans la couche aqueuse un trouble laiteux.

L'action exercée par le sulfate de zinc permet de distinguer les divers composés. Avec les *sulfotungstates normaux*, on n'observe aucun précipité ; la dissolution du *trisulfotungstate* donne un précipité jaune-citron qui se dissout

dans l'acide chlorhydrique en le colorant en rouge brun ; avec les *bisulfotungstates* le précipité est jaune clair, et par l'addition d'acide chlorhydrique le liquide s'éclaircit et laisse déposer bientôt un précipité d'un bleu sale ; les *monosulfotungstates* donnent un précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique, et au bout de quelque temps la liqueur acide laisse déposer de nouveau un précipité blanc qui prend bientôt une teinte bleuâtre.

OXYSULFOTUNGSTATES.

Monosulfotungstate de potasse $TuO^3SK + HO$. — Corleis prépare ce sel en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de 10 grammes de tungstate neutre dans 5 centimètres cubes d'eau, jusqu'à ce que la liqueur commence à se troubler. La liqueur filtrée est alors mélangée avec 4 à 5 fois son volume d'alcool. Par le repos, le liquide se partage en deux couches, et la couche inférieure, très dense, laisse peu à peu déposer des houppes cristallines qui sont essorées à la trempe et lavées avec une petite quantité d'eau, puis avec l'alcool et l'éther. Dans le cas où, au bout d'une à deux heures, la cristallisation ne se serait pas produite, on enlèverait une partie de la couche alcoolique, et l'on ajouterait une nouvelle quantité d'alcool absolu.

L'analyse donne :

	Calculé.	Moyenne.
Tu	51,05	51,14
S	8,88	8,91
O	13,33	13,27
K	21,71	21,60
HO	5,00	4,88
	100,00	99,80

Les cristaux sont incolores, déliquescents ; la dissolution de ce sel est incolore, elle prend une couleur jaune citron par l'addition d'acide chlorhydrique et, au bout de quelque temps, laisse déposer un précipité blanc bleuâtre. Une dissolution de sulfate de zinc donne un précipité blanc soluble dans l'acide chlorhydrique, ce qui distingue la dissolution du monosulfotungstate de la dissolution du tungstate.

Trisulfotungstate de potasse $TuOS^3K + HO$. — Il faut, pour obtenir ce sel, employer une dissolution de tungstate neutre, moins concentrée que dans le cas précédent, et prolonger l'action de l'hydrogène sulfuré. On fait passer le courant gazeux, pendant trois ou quatre heures, dans une dissolution renfermant 10 grammes de tungstate neutre de potasse dissous dans 10 centimètres cubes d'eau. La liqueur abandonnée dans le vide laisse déposer des cristaux quadratiques d'un jaune-citron. On obtient également ces cristaux en ajoutant de l'alcool à la liqueur.

	Calculé.	Trouvé (moyenne).
Tu	46,91	46,81
S	24,48	24,39
O	4,08	4,42
K	19,94	20,07
HO	4,59	4,67

Les cristaux sont déliquescents dans l'air humide, efflorescents dans l'air sec, peu stables ; ils sont très solubles dans l'eau. La dissolution donne avec le sulfate de zinc un précipité jaune-citron.

Berzelius a décrit un sel, qu'il obtenait accidentellement dans la préparation du sulfotungstate, sous la forme de tables rectangulaires d'un jaune-citron, et qu'il regardait comme une combinaison d'équivalents égaux de sulfure de tungstène et d'acide tungstique : $KO,TuO^3+KS,TuS^3+Aq.$, ce que l'on peut écrire TuO^2S^2K+Aq. Corleis n'a pas réussi à obtenir de combinaison de ce genre, et il est probable que le sel obtenu par Berzelius est identique au trisulfotungstate décrit ci-dessus. Les caractères physiques concordent, et la teneur en eau (4,69 pour 100, d'après Berzelius) est la même. Les poids relatifs de tungstène et de potassium trouvés par Berzelius dans le résidu sont, il est vrai, un peu plus élevés que ceux qui correspondent à la formule du trisulfotungstate desséché, ce qui peut s'expliquer par une décomposition légère produite par la fusion du sel ; ils se rapportent d'ailleurs mieux à la formule d'un tritungstate qu'à celle d'un bitungstate. Cependant il faut remarquer que la production d'une combinaison double à équivalents égaux de deux sels n'a rien d'improbable. La présence d'un composé oxygéné du tungstène dans la liqueur jaune paraît établie par les réactions de double décomposition qu'elle donne avec diverses solutions métalliques, en particulier les sels mercureux.

Bisulfotungstate d'ammoniaque $TuO^2S^2(AzH^4)$. — On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution ammoniacale de tungstate d'ammoniaque (10 grammes de sel dans 10 centimètres cubes d'eau additionnée de 40 centimètres cubes d'ammoniaque de densité 0,90). Dès que des cristaux jaunes commencent à se déposer, on arrête le courant d'hydrogène sulfuré et on laisse cristalliser. Les cristaux sont lavés avec une petite quantité d'eau, puis à l'alcool et à l'éther, enfin desséchés dans l'air sec.

	Calculé.	Moyenne.
Tu	58,23	58,25
S	20,25	20,19
AzH^4	11,39	11,43
O	10,13	10,11
	100,00	99,98

Les cristaux appartiennent au système triclinique ; ils se décomposent facilement quand ils sont humides ; ils sont au contraire très stables quand ils ont été parfaitement desséchés.

Berzelius obtint, par l'évaporation spontanée de l'eau mère qui avait laissé déposer des cristaux de sulfotungstate d'ammoniaque, un sel jaune, en tables carrées qui paraissait correspondre à la combinaison décrite de tungstate de potasse et de sulfotungstate de potasse. Par distil'ation sèche, ce sel se comportait comme le sulfotungstate et laissait un résidu de sulfure de tungstène. D'après Corleis, ce sel serait identique au sulfotungstate.

SULFOTUNGSTATES.

Sulfotungstate de potassium TuS^4K ou KS,TuS^3. — C'est le plus important des sulfures doubles obtenus par Berzelius. On le prépare en faisant passer un courant prolongé d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de tungstate neutre de potasse. La dissolution, qui a une belle couleur orange, laisse déposer, par évaporation à l'air libre, des prismes quadrilatères plats, d'un rouge pâle. Ce sel ne renferme pas d'eau de cristallisation. Il fond sans décomposition, à l'abri de l'air; la masse fondue est d'un brun foncé, et orange après le refroidissement; elle se dissout de nouveau dans l'eau sans laisser de résidu. La dissolution concentrée précipite par l'alcool, et laisse alors déposer de petits prismes d'un rouge de cinabre; ce sel est, en effet, très peu soluble dans l'alcool.

Le procédé de préparation donné par Berzelius présente cet inconvénient que la liqueur s'altère rapidement, et que le rendement est faible. On obtient plus facilement ce sel, d'après Corleis, en dissolvant à chaud le sulfotungstate d'ammonium dans une dissolution concentrée de sulfhydrate de sulfure de potassium. Si la dissolution est convenablement concentrée, elle laisse déposer le sulfotungstate potassique par refroidissement. Si la dissolution est trop étendue pour qu'elle cristallise, on ajoute de l'alcool qui donne un précipité jaune; on le dissout en chauffant, on filtre, et le sel se dépose par le refroidissement. Le sel ainsi préparé retient un peu de sulfotungstate d'ammoniaque à l'état de mélange isomorphique, on le purifie par une nouvelle cristallisation dans une dissolution concentrée de sulfhydrate de sulfure de potassium.

Les cristaux examinés par Kalkowski sont des prismes orthorhombiques.

$$a : b : c = 0,7495 : 1 : 5,665.$$

	Calculé.	Trouvé. Berzélius.	Trouvé. Corleis (moyenne).
Tu..........	47,16	46,40	47,18
S..........	32,80	»	32,76
K..........	20,03	19,91	20,02
	100,00		99,96

Le sulfotungstate de potassium peut former avec le nitrate de potasse, d'après Berzelius, une combinaison cristallisée. On l'obtient en dissolvant ensemble deux parties de sulfosel et une partie d'azotate et abandonnant la liqueur

à l'évaporation spontanée. Le sel forme de gros cristaux transparents d'un rouge-rubis, presque aussi solubles dans l'eau froide que dans l'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool qui le précipite de sa dissolution aqueuse. Les cristaux sont anhydres, et leur composition correspond à la formule

$$KS,TuS^3 + KO,AzO^5.$$

Quand on chauffe ce sel, il détone et laisse un résidu gris qui abandonne à l'eau la combinaison (?) de sulfosel et de tungstate que Berzelius croyait avoir obtenue, en même temps qu'il reste du bisulfure de tungstène.

La dissolution de ce sel ne précipite pas la plupart des dissolutions métalliques qui donnent un précipité avec le sulfotungstate. Mélangée avec un acide, elle dégage du gaz hydrogène sulfuré, en même temps que de l'acide tungstique se dépose; le sel sec, au contact des acides concentrés, donne des vapeurs rutilantes.

Sulfotungstate d'ammoniaque $TuS^4(AzH^4)$ ou AzH^4S,TuS^3.—Berzelius a préparé ce sel, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution concentrée de tungstate ammonique; le sel, très peu soluble dans l'eau, se dépose peu à peu en cristaux d'un rouge clair qui ressemblent au sel potassique. Le sel décrépite lorsqu'on le chauffe, donne de l'eau, du sulfure d'ammonium et laisse un résidu poreux, gris métallique, de trisulfure de tungstène, qui a conservé la forme des cristaux soumis à la décomposition. La dissolution du sulfotungstate ammonique est légèrement décomposée lorsqu'on l'évapore.

Berzelius n'a pas donné d'analyse de ce sel. L'étude en a été reprise par Corleis, qui donne les proportions suivantes comme les plus favorables pour la préparation d'un produit cristallisé.

Dans 100 centimètres cubes d'ammoniaque de densité 0,94 additionnée de 20 centimètres cubes d'eau, on dissout 15 grammes d'acide tungstique hydraté; e courant d'hydrogène sulfuré passe pendant quatre ou cinq heures; on filtre et l'on abandonne la liqueur à cristallisation dans un vase complètement rempli et bien clos. Les cristaux, d'une couleur jaune-orange, se déposent peu à peu; on les lave avec une petite quantité d'une dissolution d'hydrogène sulfuré, avec de l'alcool, de l'éther, et on les sèche dans le vide sec.

Les cristaux sont orthorhombiques (H. Vater):

$$a:b:c = 0{,}7783:1:0{,}5675.$$

$$(111):(111) = 49^\circ\ 16'$$
$$(111):(111) = 32^\circ\ 23'$$

Ces cristaux sont isomorphes du sulfomolybdate d'ammoniaque; pour celui-ci, Haushofer a trouvé:

$$a:b:c = 0{,}7845:1:0{,}5692.$$

Le sulfotungstate d'ammoniaque est assez stable lorsqu'il est sec; à l'air humide les cristaux se détruisent facilement. Très peu soluble dans l'eau, il se

dissout plus facilement dans l'ammoniaque, s'en sépare par addition d'alcool. Chauffé dans un courant d'acide carbonique, il laisse un résidu de bisulfure de tungstène.

	Calculé.	Trouvé (moyenne).
Tu	52,88	52,86
S	36,78	36,74
AzH^4	10,34	10,36
	100,00	99,96

L'acide chlorhydrique employé en excès précipite de la dissolution de ce sel du trisulfure de tungstène parfaitement pur, si l'on a soin d'opérer à l'abri de l'air.

Les cristaux de ce sel obtenu par Berzelius avaient une couleur rouge clair, et la dissolution soumise à une nouvelle concentration, par évaporation, laissait déposer des cristaux jaunes qu'il croyait être une combinaison de tungstate et de sulfotungstate. Corleis a obtenu quelquefois ce même résultat; mais il a vérifié que les cristaux avait la même composition que le produit primitif, et attribué cette différence de couleur à la présence d'une petite quantité d'acide mobybdique mélangé à l'acide tungstique employé. Il a vérifié, en effet, que l'acide tungstique commercial renfermait des traces de molybdène.

Sulfotungstate de sodium TuS^4Na ou TuS^3,NaS. — Ce sel a été obtenu par Berzelius en opérant comme pour le sel correspondant de potassium; mais il est beaucoup plus soluble que celui-ci et cristallise difficilement. Le meilleur moyen de l'obtenir en cristaux consiste à abandonner à l'évaporation spontanée la solution alcoolique concentrée; ces cristaux sont rouges et leur forme est confuse. Ils attirent l'humidité et prennent alors une couleur jaune.

En opérant en présence d'un excès de base, Berzelius a obtenu un sel soluble dans l'alcool, très déliquescent et qui se décompose rapidement à l'air.

Corleis n'a pas réussi à préparer le sulfotungstate de soude par la réaction de l'hydrogène sulfuré sur le tungstate neutre de soude; il a préparé ce sel par la réaction du sulfotungstate d'ammoniaque sur le sulfhydrate de sulfure de sodium; les cristaux étaient débarrassés des dernières traces du sel ammmonique entraîné par une nouvelle cristallisation dans le sulfhydrate alcalin. Les cristaux obtenus ont une forme analogue aux cristaux du sel de potasse; mais leur déliquescence a empêché d'en déterminer la forme.

	Calculé.	Trouvé (moyenne).
Tu	51,40	51,50
S	35,75	36,07
Na	12,85	11,61

Berzelius n'a pas donné d'analyse de ce sel.

Sulfotungstate de baryum. — En délayant dans l'eau du tungstate de baryte précipité encore humide et faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré, Berzelius obtint une dissolution d'un jaune-citron qui ne renfermait que peu de matière, car elle ne laissait par évaporation qu'un enduit jaune cristallin sur les parois du vase. Le sulfure tungstique récemment précipité, dissous à l'aide de la chaleur dans une dissolution de sulfure de baryum, donne une liqueur jaune qui se dessèche en une masse amorphe. Si le sulfure de tungstène est en excès, le résidu est brun et a l'apparence d'un vernis.

Sulfotungstate de strontium. — Ce sel s'obtient très facilement en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'eau tenant en suspension le tungstate neutre précipité. La liqueur est jaune et donne des cristaux rayonnés jaune-citron ; elle n'est pas précipitée par l'ammoniaque caustique.

Sulfotungstate de calcium. — On l'obtient en opérant comme dans le cas précédent : la liqueur se dessèche en une masse jaune pâle. Si un côté de sulfure de tungstène est dissous dans le liquide, la masse desséchée est rouge brun. L'ammoniaque donne un précipité jaune clair.

Sulfotungstate de magnésium. — La décomposition du tungstate précipité par l'hydrogène sulfuré donne un liquide jaune qui, évaporée dans le vide, laisse une matière gommeuse jaune, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Aucun des sulfosels des bases alcalino-terreuses ou terreuses n'a été obtenu par Berzelius, assez nettement défini pour être analysé ; Berzelius fait remarquer que la couleur *jaune* des produits obtenus peut faire supposer que ce sont là des combinaisons des sulfosels avec les oxysels correspondants.

Sulfotungstates métalliques. — Par double décomposition entre les solutions métalliques et le sulfotungstate de potasse, Berzelius a tenté de préparer les divers sulfotungstates métalliques ; la plupart sont des précipités gélatineux, et aucune analyse n'a été donnée.

Les sels d'*aluminium*, de *glucinium* et d'*yttrium* ne donnent pas de précipité avec le sulfosel alcalin, et Berzelius en conclut que les sulfotungstates de ces bases sont probablement solubles.

Sulfosel de zirconium. — Précipité jaune brun.

Sulfosel de manganèse. — Liqueur jaune, le sel est soluble dans l'eau.

Sulfosels de fer. — Dans les dissolutions de fer au minimum, sel jaune brun, soluble dans l'eau ; dans la dissolution au maximum, précipité brun foncé, en flocons volumineux qui s'agglomérent en une masse d'un brun hépatique.

Sulfosel de cobalt. — Liqueur brune, transparente sous une petite épaisseur, qui laisse déposer au bout de vingt-quatre heures un précipité noir.

Sulfosel de nickel. — Résultats identiques au précédent.

Sulfosel de zinc. — Ne se précipite qu'au bout de vingt-quatre heures, en une poudre jaune pâle.

Sulfosel de cadmium. — Précipité immédiat pulvérulent, d'un jaune-citron.

Sulfosel de cérium. — Au bout de vingt-quatre heures, précipité jaune clair.

Sulfosel de chrome. — Légèrement soluble dans l'eau, faible précipité vert foncé.

Sulfosels d'étain. — Dans les sels au minimum, précipité brun volumineux, floconneux ; dans les sels au maximum, flocons gris brun.

Sulfosel de bismuth. — Précipité brun foncé.

Sulfosel de plomb. — Précipité brun foncé qui devient presque noir en se rassemblant.

Sulfosel de cuivre. — Précipité brun clair qui devient brun foncé lorsqu'on le sèche.

Sulfosels de mercure. — Avec les sels mercureux, précipité noir; avec les sels mercuriques, flocons d'une belle couleur orange qui deviennent brun jaunâtre par la dessiccation; la poudre est rouge foncé; distillée, elle donne du soufre, du cinabre, et il reste du sulfure tungstique. Si l'on précipite le chlorure mercurique par la dissolution du sel jaune (combinaison du sulfosel potassique avec l'oxysel, d'après Berzelius), on obtient un précipité orange qui donne par la distillation un dégagement d'acide sulfureux.

Sulfosel d'argent. — Précipité brun foncé qui devient rapidement noir; distillé, il donne du soufre et devient d'un gris plombeux brillant.

Sulfosel de platine. — Liquide rouge foncé qui donne, au bout de quelque temps, un précipité noir.

Sulfosel d'or. — Liqueur brune, transparente; au bout de quelques jours, précipité translucide qui devient noir en se rassemblant.

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC LE TUNGSTÈNE.

Le sélénium forme avec le tungstène deux combinaisons qui correspondent à celles que le soufre forme avec le même métal :

Le biséléniure....................	$TuSe^2$
Le triséléniure...................	$TuSe^3$.

Ces composés ont été obtenus et décrits par Uelsmann (*Jahresbericht für* 1860, p. 92).

On prépare le *triséléniure* en saturant par l'acide sélénhydrique une dissolution de tungstate acide de soude et ajoutant de l'acide sulfurique étendu. On obtient ainsi un précipité noir. Ce précipité est soluble dans les dissolutions des alcalis, des sulfures ou des séléniures alcalins.

Chauffé au rouge, à l'abri de l'oxygène de l'air, le triséléniure perd un tiers du sélénium qu'il renferme, et laisse comme résidu le *biséléniure*.

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC LE TUNGSTÈNE.

On connaît quatre chlorures de tungstène :

$TuCl$...........	*protochlorure de tungstène.*
$TuCl^2$..........	*bichlorure* —
Tu^2Cl^5.........	*pentachlorure* —
$TuCl^3$..........	*trichlorure* —

et deux oxychlorures :

$TuClO^2$.........	*dioxychlorure de tungstène.*
$TuCl^2O$.........	*oxydichlorure* —

La production simultanée de ces divers composés dans une même préparation, lorsque l'on ne se place pas dans les conditions précises de la formation de chacun d'eux, et la facilité avec laquelle quelques-uns se dissocient à l'état de vapeur, rendent très délicate l'étude des composés chlorés de tungstène. Le travail le plus étendu et le plus précis fait sur ce sujet est celui de Roscoe (*Chem. News*, t. XXV, p. 61); c'est lui que nous prendrons pour guide. Nous renverrons, pour le détail des observations antérieurement faites, aux mémoires de Wöhler, Malaguti, Van Bosch, Blomstrand, Riche et Forcher.

PROTOCHLORURE DE TUNGSTÈNE $TuCl = 127,5$ ou *dichlorure* $TuCl^2 = 255$.

Obtenu pour la première fois et étudié par Roscoe.

Ce composé résulte de la décomposition du bichlorure, sous l'action de la chaleur et dans un courant d'acide carbonique, en pentachlorure et dichlorure. Il prend encore naissance quand on soumet les vapeurs de trichlorure à une température élevée, dans un courant d'hydrogène.

C'est une masse grise, amorphe, sans éclat, ou de minces croûtes d'un gris pâle. Il n'est pas volatil et ne subit aucune modification à l'air libre. L'eau le dissout en petite quantité en prenant une couleur brune; mais la majeure partie se décompose en acide chlorhydrique et acide tungstique avec un dégagement lent d'hydrogène :

$$TuCl + 3HO = TuO^3 + HCl + 2H.$$

Chauffé dans un courant d'hydrogène qui entraine des vapeurs d'acide nitrique, il forme de l'azotate d'ammoniaque et de l'acide tungstique :

$$4TuCl + 2AzO^6H + 6HO = 4TuO^3 + 4HCl + \dot{A}zO^6(AzH^4).$$

L'analyse a donné :

		Calculé.	Trouvé.	
Tu..............	92	72,15	74,05	71,96
Cl..............	35,5	27,85	24,86	27,84
	127,5	100,00	98,91	99,80

BICHLORURE DE TUNGSTÈNE $TuCl^2 = 163$ ou *tétrachlorure* $TuCl^4 = 326$.

Préparation. — Ce corps a été signalé pour la première fois par Riche (*Ann. de chim. et de phys.* (3), t. L, p. 20), qui ne l'a pas obtenu cependant à l'état de pureté. Lorsqu'on dirige, en effet, un courant d'hydrogène sec sur le trichlorure placé dans un tube de verre, porté à une température assez basse pour que le chlorure ne se volatilise pas, on obtient un dégagement d'acide chlorhydrique et il reste un produit brun noirâtre se décomposant par l'eau en donnant naissance au bioxyde de tungstène. Mais il est fort difficile de rester, dit A. Riche, dans les limites de température restreintes où se produit ce corps ; si l'on chauffe trop peu, la réaction ne se déclare pas; si la température est trop élevée, le trichlorure se volatilise et le bichlorure est souillé par du tungstène métallique qui recouvre le tube d'un bel anneau miroitant.

Roscoe a obtenu ce bichlorure en distillant l'hexachlorure ou le mélange d'hexachlorure et de pentachlorure résultant de la réaction brutale du chlore sur

le tungstène, dans un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique ; les chlorures volatilisés étaient condensés et distillés de nouveau dans le même tube, et cela à plusieurs reprises, afin de chlorurer le protochlorure qui aurait pu prendre naissance dans la réaction. Le tube dans lequel se faisait la réaction était chauffé dans un bain d'acide sulfurique.

Propriétés. — On obtient ainsi une poudre cristalline, très légère, d'un gris brun. Elle est très hygroscopique ; l'eau la décompose en oxyde brun et acide chlorhydrique.

Le bichlorure est infusible et ne se volatilise pas sous la pression atmosphérique. Sous l'action de la chaleur, il se dédouble en pentachlorure et monochlorure. Chauffé dans un bain de zinc en fusion, dans un courant d'hydrogène, il laisse un résidu de tungstène métallique, spongieux et pyrophorique.

Composition : Analyse par Roscoe :

		Calculé.	Trouvé.
Tu................	92	56,45	57,55
Cl^2................	71	43,55	42,73
	163	100,00	100,28

PENTACHLORURE DE TUNGSTÈNE $Tu^2Cl^5 = 361,5$
ou $TuCl^5 = 361,5$.

Le pentachlorure décrit par Malaguti n'est autre, suivant Blomstrand, que l'oxydichlorure $TuOCl^2$. C'est Blomstrand qui a caractérisé le véritable pentachlorure.

Préparation. — Roscoe prépare le pentachlorure en distillant le trichlorure dans un courant d'hydrogène. Si la température de la réaction ne dépasse pas beaucoup la température d'ébullition, la couleur de la vapeur passe du brun foncé au verdâtre et la vapeur se condense sur les parties froides du tube en cristaux noirs. On distille à trois ou quatre reprises dans un courant d'acide carbonique le produit de cette réaction, afin de le débarrasser des chlorures inférieurs.

De petites quantités de pentachlorure se forment dans la préparation du trichlorure et dans la réaction du chlore sur le tungstène ou sur le mélange de charbon et d'acide tungstique.

Propriétés. — Le pentachlorure cristallise en longues aiguilles d'un gris noir ; sa poussière est grise.

Il fond à 244 degrés (Blomstrand) ; d'après Roscoe, il fond à 248 degrés, se solidifie à 242 degrés et se volatilise à 275°,6. Sa vapeur est d'une couleur verdâtre.

La densité de sa vapeur, prise par Roscoe, est

à 440° (vapeur de soufre)	12,83-12,89
à 350° (vapeur de mercure)	12,14-12,43

Calculée pour la formule Tu^2Cl^5 (4 vol.) :	12,49
Rapportée à l'hydrogène (440°) .... :	186,3
Calculée .... :	180,75

Chauffé dans un courant d'oxygène, le pentachlorure se transforme avec incandescence en oxychlorure rouge (Blomstrand):

$$Tu^2Cl^5 + 2O = 2TuOCl^2 + Cl.$$

Le pentachlorure est très hygroscopique; exposé à l'air, il se transforme en une matière solide verdâtre donée d'un éclat métallique. En présence d'un excès d'eau, il se décompose avec dégagement de chaleur; la liqueur prend une teinte vert-olive et de l'oxyde bleu de tungstène se dépose.

Le sulfure de carbone en dissout une petite quantité en se colorant en bleu.

Composition : I. Analyse par Blomstrand.
II. — par Roscoe.

			Trouvé. I	Trouvé. II
Tu^2	184	50,89	50,19	50,90
Cl^5	177,5	49,11	49,16	48,78
	361,5	100,00	99,35	99,68

TRICHLORURE DE TUNGSTÈNE $TuCl^3 = 198,5$ ou *hexachlorure* $TuCl^6 = 397$.

Préparation. — Le trichlorure de tungstène se forme lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec sur du tungstène métallique. Il est indispensable, si on veut l'obtenir pur, de purger le tube de verre dans lequel on effectue la réaction de toute trace d'air et d'humidité. Si l'on ne prend pas cette précaution, il se forme tout d'abord de l'oxychlorure rouge dont il est difficile de se débarrasser complètement.

Roscoe chauffe tout d'abord le wolfram dans un courant d'hydrogène, remplace l'hydrogène par un courant de gaz carbonique, puis enfin fait arriver dans le tube du chlore aussi dépouillé d'air que possible. Le tungstène prend feu dans le chlore, avec explosion, et le chlorure se sublime en cristaux d'un violet noir qui fondent bientôt en un liquide noirâtre.

On purifie le chlorure en le sublimant dans un courant de chlore et on le débarrasse ainsi des chlorures inférieurs formés simultanément.

Le trichlorure se forme encore, d'après N. Teclu (*Liebig's Ann. der Chemie*, t. CLXXXVII), lorsqu'on chauffe l'acide tungstique sec avec du pentachlorure

de phosphore, en tube scellé, à 200 degrés; il se forme en même temps de l'oxychlorure de phosphore, dans lequel le trichlorure de tungstène est très soluble :

$$2 TuO^3 + 3 PhCl^5 = 2 TuCl^3 + 3 (PhO^2Cl^3).$$

Propriétés. — Les cristaux, d'un violet noir, à l'éclat métallique, deviennent pulvérulents par le refroidissement. Si le chlorure est pur, il peut être exposé à l'air et manié au contact de l'air sans s'altérer; mais, s'il renferme des traces d'oxychlorure, il attire l'humidité et dégage de l'acide chlorhydrique.

L'eau froide décompose lentement le trichlorure; s'il renferme des traces d'oxychlorure, il est immédiatement décomposé avec formation d'acide tungstique, qui prend alors une teinte verdâtre. A l'ébullition, l'eau le transforme rapidement en acide tungstique, qu'il est difficile de débarrasser des dernières traces de chlorure.

Le sulfure de carbone dissout le trichlorure de tungstène et le laisse déposer, en s'évaporant, en tables hexagonales.

Le trichlorure fond en un liquide noirâtre à 275 degrés (corrigé) et se concrète à 270 degrés; il bout à 346°,7 sous la pression de 759mm,5. Des traces de matières étrangères abaissent son point de fusion vers 180 degrés (Roscoe); c'est ainsi que le point de fusion avait été trouvé à 183 degrés par Riche (supérieur), à 170 degrés par Blomstrand et à 180 degrés environ par Forcher.

Densité de vapeur à 350° (Roscoe)	13,16
— à 440° —	11,67
Calculée	13,89
Rapportée à l'hydrogène ($TuCl^3 = 2$ vol.)	198,5

Antérieurement aux recherches de Roscoë, H. Debray (*Comptes rendus*, t. LX, p. 820) avait trouvé pour cette densité de vapeur :

à 350° (vapeur de mercure)	11,50
à 440° (vapeur de soufre)	11,80

Les écarts observés pour cette densité, suivant la température, tiennent à une dissociation de la vapeur. H. Debray avait observé que la formation du trichlorure par la combustion du métal dans le chlore était toujours accompagnée d'une production de pentachlorure qu'on ne parvient à éliminer, en grande partie du moins, qu'en distillant le produit de la réaction dans un courant de chlore.

« Le perchlorure de tungstène offre donc, comme l'acide sulfurique mono-
« hydraté, l'exemple d'un corps se décomposant d'une manière sensible à la
« température de son ébullition en donnant un produit dont la composition,
« quoique sensiblement constante dans des circonstances déterminées de pres-
« sion, ne peut s'exprimer par aucune formule équivalente. »

Roscoe a mis cette dissociation hors de doute, en chauffant le trichlorure dans un courant d'acide carbonique; au bout de dix-huit heures de chauffe, le résidu renfermait 24,6 pour 100 de pentachlorure.

Chauffé à l'air, le trichlorure se transforme en oxychlorure rouge $TuOCl^2$; ses vapeurs passant sur de l'acide tungstique chauffé donnent le même produit.

L'hydrogène le ramène, sous l'action de la chaleur, à des états inférieurs de chloruration.

Composition : I. Analyse par Blomstrand (moyenne).
II. — Forcher —
III. — Roscoe —

			Trouvé.		
			I	II	III
Tu...........	92	46,35	46,28	46,74	46,49
Cl^3...........	106,5	53,65	53,15	53,21	53,32
	198,5	100,00	99,43	99,95	99,81

OXYDICHLORURE $TuOCl^2 = 171$
ou *oxytétrachlorure* $TuOCl^4 = 342$.

La formation d'un chlorure rouge de tungstène a été observée tout d'abord par Wöhler ; c'est A. Riche qui a reconnu sa véritable composition (*Ann. de chim. et de phys.* (3), t. L, p. 21).

Préparation. — Ce composé s'obtient, mélangé à une petite quantité d'oxychlorure jaune $TuClO^2$, quand on fait passer un courant de chlore sec sur un mélange intime d'acide tungstique et de charbon.

A. Riche recommande d'opérer ainsi, lorsqu'on veut préparer de grandes quantités de ce produit. On calcine dans un creuset fermé un mélange de deux parties d'acide tungstique et d'une partie de charbon que l'on introduit ensuite dans une cornue tubulée en grès. On fait arriver un courant rapide de chlore et l'on chauffe modérément ; lorsque l'eau provenant de l'appareil cesse de se dégager, on adapte le récipient. Celui-ci est formé d'une cloche terminée à ses deux extrémités par deux ouvertures étroites : l'une s'engage dans le col de la cornue où on la fixe avec du lut, l'autre est reliée à un tube dessiccateur.

Pour séparer l'oxychlorure du composé jaune $TuClO^2$ ou de l'acide tungstique, dont on ne peut éviter la formation en présence de traces d'humidité, on distille le produit brut de l'opération précédente dans un tube de verre et dans un courant de gaz carbonique. Il suffit de chauffer très légèrement pour sublimer l'oxychlorure rouge ; en chauffant un peu plus fort, on sépare l'oxychlorure jaune, et l'acide tungstique reste comme résidu fixe.

Blomstrand (*Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXXIX, p. 237) a observé également la formation de ce composé en chauffant, soit le pentachlorure, soit le trichlorure dans un courant d'oxygène ; il y a dégagement de chlore.

Roscoe a obtenu cet oxychlorure à l'état de pureté en chauffant l'oxyde ou l'oxychlorure jaune dans la vapeur du trichlorure mélangé de chlore. La transformation du trichlorure en oxychlorure rouge, par l'action des vapeurs de cette

substance sur l'acide tungstique chauffé, avait été observée antérieurement par H. Debray :

$$TuO^3 + 2TuCl^3 = 3TuOCl^2.$$

Cet oxychlorure prend encore naissance lorsque, appliquant le procédé général de Gerhardt, on distille le perchlorure avec de l'acide oxalique desséché ou ordinaire, en poids convenable. Il peut être obtenu ainsi à l'état de pureté (H. Debray).

$$2TuCl^3 + C^4H^2O^8 = Tu^2O^2Cl^4 + 2HCl + C^2O^4 + C^2O^2.$$

Propriétés. — L'oxychlorure préparé par les méthodes indiquées ci-dessus, est en aiguilles d'un rouge-rubis.

Il fond à 210°,4 et se concrète à 206°,7 ; il bout à 227°,5 (corrigé) ; sa vapeur est d'un rouge plus clair que celle du trichlorure (Roscoe).

La densité de vapeur a été déterminée par Roscoe ; rapportée à l'hydrogène, elle est :

à 440° (vapeur de soufre)	171,3-171,7
à 550° (vapeur de mercure)	175,8-170,8

Elle correspond par conséquent à 2 volumes pour la formule $TuOCl^2$ (calculé : 171).

On peut sublimer cet oxychlorure dans l'oxygène ; cependant il perd du chlore et se transforme peu à peu en oxychlorure jaune (Blomstrand). En faisant passer des vapeurs entraînées par un courant de chlore, sur du charbon chauffé au rouge, Roscoe l'a transformé en trichlorure.

Au contact de l'air humide, il se recouvre d'une couche d'oxychlorure jaune ; l'eau le décompose en acide tungstique et acide chlorhydrique.

Composition :

I. Analyse par Riche.
II. — Blomstrand.
III. — Forcher.
IV. — Roscoe.

		Calculé.	Trouvé			
		—	I	II	III	V
Tu.........	92	53,80	52,93	53,40	53,89	53,89
Cl^2.........	71	41,52	42,46	41,57	41,19	41,11
O..........	8	4,68	»	»	»	»
	171	100,00				

DIOXYCHLORURE $TuO^2Cl = 143,5$
ou *oxydichlorure* $TuO^2Cl^2 = 287$.

Préparation. — Wöhler a obtenu cet oxychlorure en faisant passer un courant de chlore sur de l'oxyde de tungstène chauffé ; mais il se forme toujours ainsi de

petites quantités d'oxychlorure rouge ; on sépare ces deux corps en s'appuyant sur leur différence de volatilité.

Riche l'a préparé presque pur par la réaction du chlore sur l'acide tungstique ; Forcher l'a obtenu par l'action du chlore sur un mélange d'acide tungstique et de charbon (4 à 5 parties de charbon pour 1 d'acide tungstique).

Il prend naissance comme le précédent, lorsqu'on chauffe le trichlorure avec de l'acide oxalique (H. Debray) :

$$TuCl^3 + C^4H^2O^8 = TuO^2Cl + 2HCl + 2CO^2 + 2CO.$$

Mais, quel que soit le procédé de préparation, on l'obtient toujours accompagné de l'oxychlorure rouge.

Le procédé le plus convenable, d'après Roscoe, consiste à faire passer un courant de chlore sur le bioxyde de tungstène chauffé ; la réaction s'effectue avec dégagement de chaleur.

Propriétés. — L'oxychlorure TuO^2Cl forme de petites tables quadratiques, transparentes, d'un jaune-citron ; sa vapeur est jaune foncé, très dense.

Il fond à 259 degrés et se solidifie à 256 degrés (Riche) ; sa température de fusion est comprise entre 265 et 267 degrés (Forcher). Sa densité de vapeur n'a pu être déterminée à 450 degrés (vapeur de soufre), car il ne se volatilise pas complètement à cette température, mais se dédouble en acide tungstique et oxychlorure rouge :

$$2TuO^2Cl = TuO^3 + TuOCl^2.$$

Il ne subit aucune modification à l'air libre et il est à peine attaqué par l'eau froide ; l'eau bouillante le décompose.

Composition : I. Analyse par Riche.
II. — Roscoe.

		Calculé.	Trouvé.	
		—	I	II
Tu	92	64,32	63,15	64,11
O²	16	24,31	»	»
C	35,5	11,37	25,12	24,74
	143,5	100,00		

COMBINAISONS DU BROME AVEC LE TUNGSTÈNE.

On ne connaît que deux bromures de tungstène :

Un protobromure............	TuBr
Un pentabromure............	Tu^2Br^5

Le tribromure $TuBr^3$ n'a pu être obtenu.
Il existe en outre deux oxybromures TuO^2Br et $TuOBr^2$.

PROTOBROMURE DE TUNGSTÈNE TuBr = 172 ou *bibromure* $\text{Ŧu}Br^2$ = 344.

La vapeur du brome attaque le tungstène ; mais, si on ne règle pas soigneusement la température, on n'obtient qu'un mélange des deux bromures. Roscoe (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXII, p. 364) a préparé le protobromure en faisant passer un courant d'hydrogène sec sur le pentabromure chauffé dans un bain de chlorure de zinc fondu. Du pentabromure, de l'oxybromure résultant de l'intervention d'une petite quantité d'air, et du brome distillent tout d'abord, et le protobromure reste sous la forme d'une matière d'un noir bleuâtre velouté.

			Trouvé (moyenne).
Tu................	92	53,49	52,03
Br................	80	46,51	46,26
	172	100,00	98,29

L'eau, l'acide azotique agissent sur ce corps comme sur le protochlorure.

PENTABROMURE DE TUNGSTÈNE Tu^2Br^5 = 584 ou $\text{Ŧu}Br^5$ = 584.

Ce composé avait été décrit par Riche comme un tribromure ; Blomstrand a établi sa véritable composition.

Préparation. — La combinaison du brome et du tungstène métallique n'est pas accompagnée du phénomène d'incandescence qui accompagne la formation du trichlorure.

Pour le préparer, Roscoe fait passer la vapeur de brome diluée par l'acide carbonique sur le tungstène chauffé au rouge ; la réaction s'effectue à une température plus élevée qu'avec le chlore.

Propriétés. — Le pentabromure forme des cristaux noirs ou brun foncé, doués de l'éclat métallique. D'après Roscoe, il fond à 276 degrés et se solidifie à 273 degrés; il bout à 333 degrés. Mais la distillation le dissocie en brome et en bromure inférieur. Chauffé à l'air, il absorbe l'oxygène et donne l'oxybromure TuO^2Br. Chauffé à 350 degrés, dans un courant d'hydrogène, il donne de l'acide bromhydrique et laisse un résidu de protobromure.

L'eau le décompose en donnant de l'acide bromhydrique et de l'oxyde bleu de tungstène ; il se dissout dans les alcalis caustiques avec dégagement d'hydrogène.

Composition : I. Analyse par von Borch (moyenne).
II. — Blomstrand (moyenne).
III. — Roscoe.

			Trouvé.		
			I	II	III
2Tu..........	184	31,51	31,92	31,54	31,75
5Br...........	400	68,49	67,33	»	69,93
	584	100,00	99,25		101,68

OXYDIBROMURE DE TUNGSTÈNE $TuOBr^2 = 260$
ou *oxytétrabromure* $TuOBr^4 = 520$.

Préparation. — Ce composé se forme en même temps que l'oxybromure TuO^2Br quand on fait passer des vapeurs de brome sur un mélange de tungstène et de bioxyde de tungstène chauffé au rouge. On le sépare par distillation de l'autre composé, car il est plus volatil que lui.

Il se forme également lorsqu'on fait passer des vapeurs de brome sur du tungstène chauffé, lorsqu'on n'a pas pris soin de purger l'appareil de toute trace d'air.

Propriétés. — Cristaux prismatiques d'un brun foncé, brillants, fondant à 277 degrés et bouillant vers 327 degrés (Roscoe).

Cet oxybromuro est déliquescent: l'eau le décompose en acide bromhydrique et acide tungstique.

Composition : I. Analyse par Blomstrand.
II. — Roscoe.

			Trouvé.	
			I	II
Tu..............	92	35,38	37,54-36,78	36,87
O...............	8	3,08	»	»
Br^2.............,	160	61,54	»	60,25
	260	100,00		

DIOXYBROMURE DE TUNGSTÈNE $TuO^2Br = 188$ ou *oxydibromure* $TuO^2Br^2 = 376$.

Préparation. — L'oxybromure TuO^2Br s'obtient lorsqu'on fait passer des vapeurs de brome sur le bioxyde de tungstène chauffé.

Ce composé et le précédent se forment quand on fait passer des vapeurs de brome, mélangées d'air sur du tungstène métallique, sur le sulfure ou sur un mélange d'acide tungstique et de charbon (von Borch).

Propriétés. — Ce sont des cristaux prismatiques dont la vapeur est d'un brun rouge clair. Noirs lorsqu'ils se forment par la condensation de la vapeur, ils prennent, par le refroidissement, une couleur rouge clair ; la poussière est jaune.

Cet oxybromure se volatilise au rouge, sans fusion préalable, non sans subir toutefois une décomposition partielle en acide tungstique et oxybromure $TuOBr^2$ (Roscoe).

Composition. — L'analyse faite par Roscoe a donné :

			Trouvé.	
Tu..............	92	48,94	49,27	49,07
O^2..............	16	8,51	»	»
Br..............	80	42,55	41,65	42,46
	188			

COMBINAISONS DE L'IODE AVEC LE TUNGSTÈNE.

PROTOIODURE DE TUNGSTÈNE $TuI = 219$ ou *biiodure* $TuI^2 = 438$.

Cette matière est assez mal connue.

Le tungstène ne s'unit en effet à l'iode qu'avec une extrême difficulté. Si l'on fait passer la vapeur d'iode sur du tungstène métallique chauffé au rouge, on voit se former et se déposer non loin du métal une petite quantité de cristaux bruns d'éclat métallique, qui constituent le biiodure, comme l'établit l'analyse suivante de Roscoe :

		Calculé.	Trouvé.
Tu............	92	42,01	42,95
I..............	127	57,99	56,64
	219	100,00	99,59

L'attaque du tungstène n'est que superficielle et les cristaux ne sont pas vola-

tils sans décomposition. L'eau ne les altère pas, et ils se transforment en acide tungstique quand on les chauffe au contact de l'air.

On obtient la même réaction en faisant passer la vapeur d'iode sur le bioxyde de tungstène chauffé au rouge.

Il se pourrait qu'il se formât aussi un oxyiodure, car Riche (*Ann. de chim. et de phys.* (3), t. L, p. 25) a vu se former dans la réaction de la vapeur d'iode sur le tungstène indépendamment de l'iodure brun, un composé formé d'écailles verdâtres, flottant sur l'eau qui ne les mouille pas; il est possible cependant que ce produit ne soit autre que de l'acide tungstique.

L'hydrate tungstique se dissout un peu dans l'acide iodhydrique et cette dissolution se décompose soit par évaporation à chaud, soit dans le vide. On n'obtient pas d'iodure de tungstène en faisant passer des vapeurs de chlorure de tungstène sur l'iodure de potassium ou l'iodure d'argent, ou en dirigeant ces vapeurs mêlées à l'iodure de mercure, l'iodure d'ammonium, ou l'acide iodhydrique dans un tube chauffé au rouge (Von Borch, *Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie*, t. II, p. 104).

COMBINAISONS DU FLUOR AVEC LE TUNGSTÈNE.

Les fluorures et oxyfluorures de tungstène sont inconnus.

L'acide tungstique hydraté, délayé dans l'acide fluorhydrique, se dissout lorsqu'on étend la liqueur d'une grande quantité d'eau. Si l'acide tungstique est calciné, il se dissout difficilement. La dissolution incolore de l'acide tungstique dans l'acide fluorhydrique, évaporée à une douce chaleur, se dessèche en une masse qui se fendille et devient verdâtre; lorsque cette matière a été bien desséchée, elle peut être calcinée en vase clos, sans perdre de l'acide fluorhydrique. L'eau la décompose, dissout un *acide hydrofluotungstique* (Berzelius), et laisse un résidu blanc formé d'acide tungstique et de fluorure tungstique (?).

D'après Riche, l'acide tungstique hydraté se dissout vers 50-60 degrés dans l'acide fluorhydrique concentré, et par évaporation à l'air, il reste un hydrate d'acide tungstique cristallisé.

FLUOXYTUNGSTATES.

Les tungstates se dissolvent dans l'acide fluorhydrique, et Berzelius a obtenu ainsi un certain nombre de combinaisons cristallisées renfermant du fluor. Mais, quand bien même l'acide fluorhydrique est concentré et quoique l'on prolonge son action sur le tungstate, on ne déplace jamais complètement l'oxygène et l'on ne prépare ainsi que des combinaisons de tungstates et de fluorures ou des *fluoxytungstates*. Ces combinaisons ont été très soigneusement étudiées par Marignac (*Ann. de chimie et de phys.* (3), t. LXIX), qui a comparé leurs formes

cristallines à celles des fluosilicates, des fluotitanates, et ultérieurement à celles des fluoniobates et des fluotantalates (1).

Les fluoxytungstates sont, en général, solubles et cristallisables. Ils correspondent par leur composition aux tungstates neutres; ils peuvent prendre naissance cependant par la dissolution dans l'acide fluorhydrique des tungstates acides et même des métatungstates; mais alors de l'acide tungstique se sépare, lorsqu'on évapore l'acide fluorhydrique qui maintenait l'excès d'acide en dissolution.

Marignac n'a pu préparer les fluoxytungstates des métaux dont les fluorures sont très peu solubles dans l'acide fluorhydrique, par exemple les sels de calcium, baryum, magnésium. Lorsqu'on traite les sels de ces métaux par l'acide fluorhydrique, celui-ci dissout l'acide tungstique et laisse le fluorure métallique comme résidu insoluble, ou bien encore, si le tungstate se dissout intégralement, le fluorure métallique se sépare pendant la cristallisation.

Les fluoxytungstates ne peuvent être conservés dans des vases de verre. Leur dissolution n'est pas troublée immédiatement par les acides, mais au bout de quelque temps un dépôt d'hydrate tungstique se sépare.

FLUOXYTUNGSTATES D'AMMONIAQUE.

1° *Fluoxytungstate neutre d'ammoniaque* $TuO^2Fl^2(AzH^4)$. — Cristallise en prismes rhomboïdaux droits de 100° 55′, très solubles dans l'eau. Il se décompose par la chaleur sans fondre et laisse un résidu d'acide tungstique. Si on le calcine rapidement, il se dégage des vapeurs lourdes de fluorure de tungstène. Calciné dans un creuset fermé, il donne un résidu bleu d'acide partiellement réduit.

La formule $TuO^2Fl^2(AzH^4)$ peut être mise aussi sous la forme :

$$AzH^4Fl,TuFl^3 + AzH^4O,TuO^3.$$

		Calculé.	Trouvé.	
Tu	92	56,10	55,28	55,68
AzH^4	18	10,97	10,91	11,06
2 Fl	38	23,17	24,21	»
2 O	16	9,76	»	»
	164	100,00		

2° *Fluoxytungstate d'ammoniaque basique* $2TuO^3,3AzH^4Fl$. — Ce sel se forme lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une dissolution concentrée du corps précédent. On obtient tout d'abord un abondant précipité qui se redissout facilement dans un excès d'ammoniaque. Par évaporation à l'air libre, la liqueur laisse déposer tout d'abord du paratungstate d'ammoniaque, puis des croûtes cristallines que l'on redissout dans l'eau chaude ammoniacale. Cette dissolu-

(1) *Encyclopédie chimique*, NIOBIUM, TANTALE.

tion laisse déposer par le refroidissement des octaèdres réguliers du sel $2TuO^3,3AzH^4Fl$. On peut encore formuler leur composition :

$$3AzH^4Fl,TuFl^3 + 3(AzH^4O,TuO^3).$$

Ce sel ne se dissout pas complètement dans l'eau pure, mais il se dissout entièrement dans l'eau ammoniacale qui laisse alors déposer, par évaporation spontanée, du paratungstate d'ammoniaque.

3° *Fluoxytungstate d'ammoniaque acide* $AzH^4O,TuO^3,TuFl^3 + 2HO$. — Ce sel prend naissance lorsqu'on dissout le paratungstate d'ammoniaque dans l'acide fluorhydrique. Le plus souvent cependant on n'obtient ainsi que le fluoxytungstate neutre et un précipité d'acide tungstique. Le fluosel se décompose au contact de l'eau en laissant déposer de l'acide tungstique; il se dissout dans l'eau acidulée par l'acide fluorhydrique et cristallise de cette dissolution.

Prisme rhomboïdal droit de 124° 50′.

On peut représenter la composition de ce sel par les deux formules :

$$AzH^4Fl,TuFl^3 + AzH^4O,TuO^3 + 2Aq. + (HFl,TuFl^3),$$
$$3(AzH^4Fl,2TuFl^3,2Aq.) + 4(AzH^4O,2TuO^3,2Aq.).$$

FLUOXYTUNGSTATES DE POTASSE.

1° *Fluoxytungstate neutre de potasse* $KTuFl^2O^2 + Aq$. — Lamelles nacrées très minces qui paraissent se rapporter à un prisme rhomboïdal oblique dans lequel l'angle de la base serait très voisin de 90 degrés. On l'obtient le plus habituellement lorsqu'on traite un tungstate de potasse quelconque, et surtout le tungstate neutre, par l'acide fluorhydrique. Il ne subit aucune altération par des dissolutions et cristallisations répétées. Il ne se dissout que dans dix-sept fois son poids d'eau à 15 degrés.

On pourrait représenter la composition de ce sel par la formule :

$$KFl,TuFl^3 + KO,TuO^3 + 2Aq.$$

			Trouvé.
Tu	92	47,42	»
K	39	20,10	»
2Fl	38	19,59	19,88
2O	16	8,25	»
HO	9	4,64	4,55-4,60
	194	100,00	

C'est également la formule que Berzelius lui attribuait. Le grillage le transforme en tungstate de potasse : 100 de matière ont donné 84,0 et 83,9 de sel de potassium; calculé : 84,02 (Marignac).

2° *Fluoxytungstate acide de potasse* $KO,TuO^2,TuFl^3+2HO$. — Prisme rhomboïdal droit isomorphe avec le sel correspondant d'ammoniaque.

On l'obtient soit en dissolvant le sel précédent dans l'acide fluorhydrique, soit en traitant le paratungstate de potasse par l'acide fluorhydrique en excès. On ne peut le faire recristalliser qu'en présence d'un excès d'acide fluorhydrique.

Considéré comme une combinaison de tungstate et de fluotungstate, il se ormulerait :

$$3(KFl,2TuFl^3,2Aq.)+4(KO,2TuO^3,2Aq.).$$

Fluxoytungstate neutre de soude $NaTuFl^2O^2$. — C'est le seul sel que Marignac ait obtenu en dissolvant dans l'acide fluorhydrique soit le tungstate neutre, soit le paratungstate de soude.

Octaèdres basés dérivant d'un prisme rhomboïdal oblique.

La composition de ce sel peut être représentée par la formule :

$$NaFl,TuFl^3+NaO,TuO^3,$$

admise déjà par Berzelius.

FLUOXYTUNGSTATES MÉTALLIQUES.

Fluoxytungstate de zinc $ZnTuFl^2O^2+10$ Aq. — Les cristaux dérivent d'un prisme oblique non symétrique; ils sont très sensibles aux variations atmosphériques, tombant en déliquescence par un temps pluvieux, tandis qu'ils s'effleurissent rapidement quand l'air est sec.

Très soluble dans l'eau, ce sel fond bien au-dessous de 100 degrés dans son eau de cristallisation. Il se convertit par calcination et grillage en tungstate de zinc.

La formule peut s'écrire encore :

$$ZnFl,TuFl^3+ZnO,TuO^3+20Aq.$$

Fluoxytungstate de cuivre $CuTuFl^2O^2+4$ Aq. — Prismes rhomboïdaux obliques isomorphes du fluotitanate de cuivre $CuTiFl^3+4$ Aq. (Marignac, *Ann. des Mines*, 5e série, t. XV, p. 267). Lorsqu'on ajoute du fluorure ammonique à la dissolution de ce sel, on obtient des cristaux quadratiques d'un sel double

$$AzH^4Fl+2(CuTuFl^2O^2+4Aq.),$$

isomorphe d'un produit de même composition obtenu également par Marignac :

$$AzH^4Fl+2(CuTiFl^3+4Aq.).$$

Fluoxytungstates de nickel, de cadmium, de manganèse et d'argent. — Tous ces fluosels sont très solubles et ne cristallisent que dans des dissolutions sirupeuses en petits cristaux indéterminables (Marignac).

Le sel de nickel renferme 10 équivalents d'eau de cristallisation comme celui de zinc. Ces sels se décomposent par l'évaporation de leur dissolution et ne se redissolvent complètement que par l'addition d'acide fluorhydrique.

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC LE TUNGSTÈNE.

Wöhler (*Ann. der Chim. und Pharm.*, t. LXXIII, p. 190 et t. CV, p. 258) a décrit quelques combinaisons du tungstène avec l'azote. Ces combinaisons sont assez complexes; elles sont ou hydrogénées, ou oxygénées et hydrogénées.

Azoture de tungstène. — En chauffant l'amidure de tungstène de Wöhler $Tu^3Az^2H^2$ dans un courant de gaz ammoniac, dans un tube de porcelaine, à une température un peu supérieure à la température où celui-ci a pris naissance, Uhrlaub (*Combinaisons de quelques métaux avec l'azote*, Göttingen, 1859, p. 30) a obtenu l'azoture Tu^3Az (Tu calculé : 95,17; trouvé : 95,07).

Azotoamidures de tungstène. — Un premier composé amidé du tungstène a été obtenu par Wöhler en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec sur du chlorure de tungstène dans le tube même où celui-ci avait été préparé par l'action du chlore bien dépouillé d'air sur le tungstène métallique. Le chlorure s'échauffe, fond, en même temps que le chlorhydrate d'ammoniaque formé par la réaction se volatilise en partie. La réaction est terminée par une légère élévation de température, en ayant soin de ne pas dépasser celle qui est nécessaire pour volatiliser le chlorhydrate d'ammoniaque. Dès que celui-ci est totalement éliminé, on laisse refroidir dans le courant de gaz ammoniac.

Le produit de cette réaction est un corps noir, aggloméré et ayant, à cet état, un éclat métallique comparable à celui du charbon de cornue.

Chauffé à l'air, il dégage, longtemps avant qu'on ait atteint la température rouge, du gaz ammoniac, puis brûle et se change en acide tungstique. Chauffé dans un creuset brasqué, à la température de fusion de l'argent, il est ramené à l'état métallique. Il éprouve la même transformation dans l'hydrogène sec avec formation d'ammoniaque.

La teneur en tungstène a été déterminée soit par combustion, soit en chauffant dans le charbon ou l'hydrogène des produits résultant de diverses préparations ou d'une même préparation, mais provenant de diverses parties du tube; elle a varié de 86,76 pour 100 (minim.) à 90,80 (max.). La formule $Tu^3Az^3H^2$ ou $Tu^2Az^2,Tu\,(AzH^2)$ correspond à :

		Trouvé (moyenne).
3Tu	86,25	86,24
3Az	13,12	»
2H	0,63	»
	100,00	

L'écart observé entre les teneurs en tungstène des divers échantillons tient à ce que cette combinaison, chauffée soit seule, soit dans un courant d'hydrogène, perd de l'azote et de l'hydrogène à l'état d'ammoniaque. Le produit de la réaction précédente peut se trouver mélangé d'une certaine quantité d'une combinaison moins riche en azote $Tu^3Az^2H^2$ ou $Tu^2Az,Tu\ (AzH^2)$ que Wöhler obtient en chauffant le corps précédent dans un courant d'hydrogène :

		Trouvé (moyenne).
3 Tu.................	90,20	90,26
Az^2.................	9,15	8,26
H^2.................	0,65	»
	100,00	

Ce second composé est une poudre grise ; chauffé avec de la chaux sodée, il laisse dégager de l'ammoniaque.

Oxyazotoamidures. — Wöhler a obtenu une combinaison complexe $3\,TuAz, Tu^2\,(AzH^2) + 2\,TuO^2$ en chauffant l'acide tungstique finement pulvérisé dans un courant de gaz ammoniac, dans un tube de verre, jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus trace d'eau. Il est difficile d'obtenir ainsi une matière de composition constante, car, chauffée à haute température, soit seule, soit dans un courant d'hydrogène, elle perd de l'azote et de l'eau.

La matière obtenue est d'un noir pur ; si l'on a employé à sa préparation un acide tungstique d'apparence cristalline, provenant d'une pseudomorphose du tungstate ammoniacal, cette poudre a l'apparence cristalline. Chauffée à l'air, elle brûle; elle brûle également quand on la chauffe avec de l'oxyde de cuivre ou du minium. Chauffée fortement dans l'hydrogène, elle laisse du tungstène métallique. Les acides et les alcalis sont sans action; chauffée avec de l'eau, en vase scellé, à 230 degrés, elle ne subit aucune altération.

		Trouvé (moyenne).
7 Tu.................	87,74	87,50
4 Az.................	7,63	7,15
2 H.................	0,27	0,20
4 O.................	4,36	4,64
	100,00	

Wöhler a obtenu cette même combinaison ou une combinaison analogue en chauffant dans un creuset de platine, au rouge vif, un mélange de tungstate de potasse, et d'un excès de chlorhydrate d'ammoniaque recouvert d'une couche de chlorure de calcium. En reprenant par l'eau, puis par une lessive alcaline faible qui élimine du tungstate acide, il reste une poudre noire. C'est ce même corps que Wöhler avait antérieurement décrit comme un oxyde noir de tungstène (*Poggendorff's Ann.*, t. II, p. 347).

Cette substance renferme de l'azote et de l'hydrogène. Elle contient de 88 à 89 pour 100 de tungstène; mais en la chauffant dans un courant de chlore, on reconnaît qu'elle renferme encore 1 à 2 pour 100 d'alcali.

En chauffant le tungstate de soude avec du chlorhydrate d'ammoniaque, Wöhler a obtenu un mélange de cette combinaison avec une matière rouge de cuivre, produit de la réduction partielle du tungstate alcalin.

Une combinaison azotée du tungstène, peut-être identique à celle que nous venons de décrire, a été préparée par Wöhler, en faisant passer des vapeurs de chlorure de tungstène mélangées de vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque, dans un tube de verre chauffé au rouge (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CV, p. 258).

L'oxyde brun de tungstène chauffé dans un courant de gaz ammoniac, donne bien un produit renfermant de l'azote et de l'hydrogène, mais celui-ci reste mélangé d'un excès d'oxyde brun. Si l'on chauffe au rouge vif, dans un tube de porcelaine, on obtient du métal pur.

Wöhler n'avait pu réussir à préparer un azoture de tungstène. En chauffant l'acide tungstique dans un courant de cyanogène, il avait obtenu une poudre noire, d'aspect métallique, renfermant 94,5 pour 100 de tungstène, un peu d'azote et du carbone.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE TUNGSTÈNE.

Deux phosphures de tungstène ont été préparés par Wright (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXIX, p, 244).

Lorsqu'on fait passer sur du tungstène métallique pulvérulent chauffé au rouge dans un tube de verre, des vapeurs de phosphore, on obtient, sans phénomène d'incandescence, une poudre grise de phosphure de tungstène renfermant 18,33 pour 100 de phosphore, ce qui correspond à la formule Tu^3Ph^2.

En chauffant dans un creuset de charbon, pendant une heure au moins, à la température de fusion du nickel, un mélange d'acide phosphorique brut du commerce (renfermant par conséquent de la chaux), fondu et grossièrement concassé, avec de l'acide tungstique (9 parties d'acide phosphorique et 7 parties d'acide tungstique), Wright a obtenu un culot semi-fondu de phosphure de tungstène dans les cavités duquel se trouvaient implantés des cristaux d'une nouvelle combinaison. Ces cristaux sont des prismes à six pans, d'une couleur gris d'acier, doués de l'éclat métallique et conduisant l'électricité. Chauffés au contact de l'air, ils ne subissent aucune altération, mais ils brûlent dans un courant d'oxygène avec un grand éclat. Aucun acide ne les attaque, même l'eau régale, mais on les oxyde en les chauffant avec un mélange de carbonate et d'azotate de soude. La composition de cette substance correspond à la formule Tu^4Ph ($Tu = 92,23$; $Ph = 7,77$).

ANALYSE.

CARACTÈRES ANALYTIQUES.

Le tungstène métallique, caractérisé par l'ensemble de ses propriétés physiques et chimiques, peut toujours être amené à l'état d'acide tungstique, soit par

grillage, soit par tout autre mode d'oxydation. Toutes les combinaisons autres que le trioxyde peuvent être transformées soit en acide tungstique, soit en un tungstate alcalin; les tungstates métalliques solubles ou insolubles peuvent être également transformés en un tungstate alcalin, en les fondant avec un carbonate alcalin.

L'acide tungstique est caractérisé par son insolubilité, sa fixité, sa couleur jaune; il est insoluble dans les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique concentrés et bouillants. Lorsqu'on fond l'acide tungstique avec du bisulfate de potasse et que l'on reprend par l'eau, on enlève l'excès du bisulfate et il reste une masse blanche qui contient tout l'acide tunsgtique à l'état de tungstate alcalin. Celui-ci se dissout dans l'eau lorsqu'on a enlevé l'excès d'acide.

L'acide tungstique non calciné est facilement soluble dans l'ammoniaque, les alcalis libres et les carbonates. L'acide calciné doit être fondu avec les carbonates alcalins ou les alcalis pour être amené à l'état de dissolution.

Les acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique donnent, avec les dissolutions des tungstates alcalins, un précipité blanc caséeux, insoluble dans un excès d'acide, mais soluble dans l'ammoniaque. Peu à peu, par le repos, si la liqueur est fortement acide, le précipité jaunit légèrement; il se transforme rapidement en une poudre jaune, très dense lorsqu'on porte le liquide à l'ébullition.

Ces réactions pourraient être modifiées si le tungstate alcalin examiné était un métatungstate. Ainsi, la précipitation par les acides n'a plus lieu à froid, ce n'est souvent que par une ébullition prolongée que la liqueur se trouble. Mais il est toujours facile de revenir au cas d'un tungstate ordinaire, en ajoutant à la liqueur un excès d'alcali. La présence de l'acide tungstique peut être également masquée si la combinaison saline renferme un acide mixte : acide phospho-tungstique, silico-tungstique ou analogues.

L'acide phosphorique donne, dans les dissolutions des tungstates alcalins, un précipité blanc qui se dissout dans un excès d'acide phosphorique.

Les tungstates alcalino-terreux, terreux et métalliques, en exceptant toutefois les métatungstates et la plupart des combinaisons salines des acides mixtes, étant insolubles, les tungstates alcalins dissous précipitent lorsqu'on les mélange avec un grand nombre de dissolutions salines. Ces précipités, dont les caractères physiques ou les réactions chimiques et la composition changent avec les circonstances de température ou de dilution dans lesquelles on a effectué la précipitation, ne peuvent offrir aucun caractère précis propre à reconnaître immédiatement la présence de l'acide tungstique. Il en est de même des réactions exercées par les sulfures alcalins.

Les tungstates métalliques, comme les sels alcalins, sont, en général, attaqués par les acides nitrique, chlorhydrique ou sulfurique lorsqu'on les chauffe avec ces acides; l'acide tungstique jaune apparaît alors comme réaction caractéristique.

En résumé, lorsqu'on se trouve en présence d'une combinaison soluble du tungstène, on accusera presque certainement la présence de cet élément, additionnant d'un petit excès d'alcali ou mieux encore en l'évaporant à sec, en présence d'un léger excès de carbonate alcalin, reprenant par l'eau, puis ajoutant un excès d'acide chlorhydrique ou sulfurique et portant à l'ébullition;

si la combinaison est insoluble, on fond avec du carbonate de soude, on reprend par l'eau et comme ci-dessus les acides mettent en liberté l'acide tungstique, soluble dans l'ammoniaque.

Le zinc métallique exerce sur l'acide tungstique, en liqueur acide, une action réductrice qui permet de constater la présence de très petites quantités d'acide tungstique.

En effet, lorsqu'on ajoute à une dissolution très étendue d'un tungstate alcalin un fragment de zinc et quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique, on voit apparaître bientôt une belle coloration bleue, puis un précipité bleu. Si l'addition de l'acide a déterminé la formation d'un précipité, celui-ci bleuit aussi. En présence de l'acide phosphorique, la coloration bleue est plus nette et d'une couleur plus franche qu'avec les acides sulfurique et chlorhydrique. Cette coloration bleue ne se produirait pas, cela se comprend, si l'on remplaçait ces acides par l'acide nitrique. Le cuivre donne également, dans les mêmes circonstances, la coloration bleue; mais elle se produit plus difficilement, et il n'y a aucune raison pour substituer ce métal au zinc.

Dans la flamme oxydante du chalumeau, l'acide tungstique ne subit aucune altération; dans la flamme réductrice, il noircit.

Avec le borax, il se dissout lorsqu'on chauffe le mélange au fil de platine dans la flamme extérieure et donne une perle incolore, claire; si la quantité d'acide tungstique est un peu considérable, la perle devient jaune dans la flamme intérieure, puis brun-jaune par le refroidissement.

Le sel de phosphore dissout l'acide tungstique à la flamme extérieure et donne une perle claire, incolore, qui prend une teinte jaune en présence d'un excès d'acide; dans la flamme réductrice, la perle est d'un beau bleu. La perle prend une couleur rouge de sang si le composé tungstique est ferrugineux; mais il suffit d'ajouter une petite quantité d'étain pour qu'elle redevienne bleue.

Sur le fil de platine, l'acide tungstique est dissous par la soude et forme une perle claire, de couleur jaune foncé, qui devient blanche ou jaunâtre, cristalline et opaque après refroidissement. Chauffé avec un peu de soude, sur le charbon, l'acide tungstique est réduit et transformé en tungstène métallique. En présence d'un excès de soude, la matière s'infiltre dans le charbon, et, par la lévigation, on sépare la combinaison jaune d'or décrite par Wöhler (Berzelius et Plattner).

Bunsen, en soumettant l'acide tungstique à l'*analyse pyrognostique* (*Ann. der Chim. und Pharm.*, t. CXXXVIII, p. 257), a donné les réactions suivantes comme caractérisant l'acide tungstique.

Chauffés dans la flamme de réduction du brûleur Bunsen, avec du carbonate de soude, sur le charbon, les composés du tungstène donnent difficilement une poudre grise métallique.

Si l'on mélange quelque parcelle de la substance avec du carbonate de soude en partie effleuri et une petite quantité de nitre, et si l'on chauffe ce mélange dans une spirale faite avec un fil de platine, dans la partie chaude de la flamme du brûleur, on obtient une masse fondue blanche ou incolore. On dissout dans l'eau, et l'on fait absorber cette dissolution par des bandes étroites de papier Berzelius. Dans le cas d'une combinaison tungstique, on a les caractères suivants :

Coloration *nulle* par le ferrocyanure, après addition d'acide chlorhydrique;

Coloration *bleue* avec le protochlorure d'étain;

Coloration *bleue* ou *verdâtre*, par les réactions successives du sulfhydrate d'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique.

DOSAGE.

Le tungstène se dose toujours à l'état d'acide tungstique.

Séparation de l'acide tungstique et des alcalis. — Le problème de la séparation de l'acide tungstique et des alcalis est le plus général; on peut, en effet, toujours ramener les combinaisons tungstiques à l'état de sel alcalin par la fusion avec du carbonate de soude.

Trois procédés principaux peuvent être employés :

1° Le tungstate est décomposé par l'acide chlorhydrique (méthode de Scheele). La dissolution bouillante du tungstate est additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique, soumise à l'ébullition pendant quelque temps, jusqu'à ce que le précipité soit d'un beau jaune et grenu, et évaporée à sec. On reprend par l'eau bouillante, on décante et l'on fait bouillir de nouveau avec de l'eau additionnée d'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque.

En évaporant à sec la liqueur qui contient les alcalis, et reprenant par l'eau, on retrouve presque toujours un peu d'acide tungstique.

Si l'on analysait ainsi un métatungstate, il faudrait ajouter tout d'abord un petit excès d'ammoniaque et faire bouillir pour transformer le métatungstate en tungstate ordinaire.

Rivot préfère employer l'acide nitrique pour décomposer les tungstates alcalins; on évite plus facilement ainsi la recombinaison partielle de l'acide et de la base pendant l'évaporation à sec, qui d'ailleurs ne doit pas dépasser 100 degrés. Le procédé suivant, d'après le même analyste, serait plus rigoureux.

A la liqueur très faiblement alcaline (incomplètement saturée par l'acide azotique, si cela est nécessaire), on ajoute un excès d'azotate de chaux. On porte à l'ébullition pendant plusieurs heures et on laisse reposer jusqu'à éclaircissement complet. Le précipité contient la totalité de l'acide tungstique combiné à la chaux; on le lave par décantation et on l'attaque par l'acide nitrique, comme il sera expliqué plus loin.

2° Le tungstate est décomposé par l'acide sulfurique (méthode proposée par Margueritte). On opère comme avec l'acide chlorhydrique. L'emploi de l'acide sulfurique est préférable lorsqu'on agit sur des tungstates insolubles, comme ceux qui résultent de la calcination des paratungstates ou des métatungstates alcalins; il faut toujours recourir à cette méthode quand on analyse des métatungstates. Dans ce cas, on mélange avec un excès d'acide sulfurique la matière à analyser placée dans une capsule de platine, on chauffe à une température inférieure à la température d'ébullition de l'acide; enfin on chasse l'excès d'acide sulfurique par la chaleur. Il suffit de reprendre par l'eau bouillante

pour isoler l'acide tungstique ; on le lave avec de l'eau chargée de sel ammoniac, on calcine et l'on pèse. Il faut avoir soin de ne pas chercher à décomposer le bisulfate par la chaleur, car alors l'acide tungstique déplacerait l'acide sulfurique et formerait un tungstate acide.

3° L'acide tungstique est précipité à l'état de tungstate mercureux (méthode de Berzelius). A la liqueur acidulée par l'acide azotique, on ajoute une dissolution de nitrate mercureux tant qu'il se forme un précipité. On laisse reposer, on jette sur un filtre et on lave avec de l'eau additionnée d'une petite quantité du réactif mercureux ; si on lavait avec de l'eau pure, la liqueur passerait laiteuse au travers du filtre. Le précipité est desséché et calciné.

Séparation de l'acide tungstique et des oxydes terreux ou métalliques. — Lorsque la combinaison tungstique est attaquable par les acides, on peut avoir recours à la méthode de Scheele pour l'analyser.

Cette méthode est en général applicable aux tungstates alcalino-terreux. Dans le cas de la chaux notamment, la matière finement pulvérisée est attaquée par l'acide chlorhydrique concentré; puis on ajoute avec précaution un excès de carbonate d'ammoniaque qui dissout l'acide tungstique et précipite la chaux à l'état de carbonate, et l'on fait bouillir. On sépare l'acide tungstique de la liqueur ammoniacale soit par calcination, soit en la décomposant par un acide. On doit toujours rechercher l'acide tungstique dans les carbonates, en dissolvant de nouveau dans l'acide chlorhydrique et évaporant presque à sec. L'emploi de l'acide nitrique serait préférable, d'après Rivot, car il y a moins de chances, lorsqu'on évapore à sec pour rendre l'acide tungstique insoluble, de faire rentrer l'acide tungstique en combinaison. Il faut dans tous les cas éviter d'évaporer au delà de 100 degrés. Après avoir repris par l'eau, on lave avec de l'acide nitrique étendu.

Mieux encore, on ajoute à la liqueur nitrique un excès d'oxalate d'ammoniaque, puis un excès d'ammoniaque. La chaux est précipitée à l'état d'oxalate et l'acide tungstique est dissous.

Quelques tungstates métalliques pourront être analysés de la même manière en les attaquant par l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique ou par un mélange de ces deux acides. Le wolfram en particulier peut être attaqué par l'eau régale. Dans tous les cas, la méthode générale qui consiste à fondre la substance avec du carbonate de soude est applicable.

L'attaque d'un acier au tungstène par l'eau régale permettra toujours de doser l'acide tungstique. Mais, sans insister sur cette recherche, nous renverrons aux traités spéciaux.

Séparation de l'acide tungstique et de la silice. — L'acide chlorhydrique ne décompose pas les silicotungstates; l'acide sulfurique ne les décompose qu'incomplètement, même à une température élevée. Marignac (*Ann. de chim. et de phys.* (4), t. III, p. 8) a fait l'analyse des silicotungstates en employant la méthode de Berzelius, c'est-à-dire par le nitrate mercureux.

La dissolution du silicotungstate est précipitée par le réactif mercureux; lorsque la précipitation est complète, on porte à l'ébullition et l'on ajoute de l'ammo-

niaque jusqu'à ce que le précipité noircisse; on continue l'ébullition tant qu'il se dégage de l'ammoniaque, après quoi on ajoute encore quelques gouttes de nitrate de mercure. Le précipité se lave très facilement; il donne, par une forte calcination, le poids total des acides tungstique et silicique. La liqueur contient la base à l'état d'azotate en même temps qu'un léger excès de nitrate mercureux. La séparation et le dosage peuvent se faire soit à l'état de sulfate, soit à l'état d'azotate, suivant la nature de la base.

Cette méthode rigoureuse, lorsqu'il s'agit de silicotungstates proprement dits, n'est plus aussi nette lorsqu'il s'agit des sels des deux autres genres. On doit alors rechercher de petites quantités d'acide tungstique avec la base.

Pour séparer les acides silicique et tungstique précipités simultanément, calcinés et pesés, le meilleur moyen consiste à fondre le mélange avec trois fois son poid de bisulfate de potasse. On maintient le mélange en fusion jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus aucun flocon d'acide tungstique flottant dans le liquide. Le produit est traité par l'eau qui enlève le sulfate de potasse et laisse un résidu blanc, presque insoluble, formé d'un tungstate acide de potasse. Après avoir traité deux ou trois fois par l'eau et par décantation, on ajoute du carbonate d'ammoniaque, qui dissout tout l'acide tungstique et laisse l'acide silicique qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave avec de l'eau contenant du carbonate d'ammoniaque. Après avoir calciné et pesé, il est bon de traiter la silice par l'acide fluorhydrique et de peser de nouveau le creuset après évaporation à sec et calcination; on retrouve quelquefois ainsi une trace d'acide tungstique.

Comme les silicotungstates sont décomposés et deviennent insolubles par la dessiccation, il faut, pour doser l'eau des hydrates, consacrer deux portions distinctes de la matière, l'une à l'analyse, l'autre au dosage de l'eau.

Séparation de l'acide tungstique et de l'acide borique. — Dans ses recherches sur les borotungstates, D. Klein n'a pu réussir à trouver un procédé de dosage direct de l'acide borique, ou une méthode de séparation rigoureuse des deux acides.

Les borotungstates mercureux étant insolubles presque complètement dans l'eau et dans l'acide azotique, insolubles dans une dissolution d'azotate mercureux, les acides borotungstiques ont été précipités par l'azotate mercureux, le réactif étant versé dans la dissolution du sel à analyser. Le précipité est rassemblé par l'ébullition et jeté sur un filtre. Par la calcination on chasse le mercure et une partie de l'acide borique, puis traitant à plusieurs reprises par l'acide fluorhydrique et calcinant, on obtient en fin de compte de l'acide tungstique que l'on pèse.

Les borotungstates devenant insolubles par la calcination, on doit effectuer le dosage de l'eau sur un échantillon séparé.

Séparation de l'acide tungstique et des acides niobique, tantalique et titanique. — Les minéraux niobifères et tantalifères renferment presque toujours de petites quantités d'acide tungstique.

Après fusion du minéral avec du bisulfate de potasse, on reprend par l'eau et

l'acide tungstique reste presque tout entier dans la partie insoluble. On arrose sur le filtre même ou mieux dans un vase fermé les acides métalliques avec du sulfhydrate d'ammoniaque, et on laisse en contact pendant quelque temps : l'acide tungstique se dissout à l'état de sulfosel. On précipite de la dissolution l'acide tungstique par l'acide nitrique étendu. Comme une petite quantité de tungstène a pu passer dans la dissolution sulfurique qui renferme toutes les bases à l'état de sulfate, on évapore à sec et l'on peut de cette masse saline calcinée légèrement retirer encore un peu d'acide tungstique.

On effectue plus sûrement la séparation des acides tungstique, tantalique et niobique, en les fondant avec un mélange de soufre et de carbonate de soude.

Lorsqu'on analyse un minerai titanifère et qu'on y recherche l'acide tungstique, on doit remarquer qu'en attaquant par le bisulfate de potasse et reprenant par l'eau, on dissout l'acide titanique, puis l'acide tungstique. On peut séparer ces deux acides après évaporation à sec en s'appuyant sur la solubilité de l'acide tungstique dans l'ammoniaque.

Lorsque les acides tantalique et niobique renferment de l'acide tungstique, on reconnaît des traces de cette dernière substance en calcinant les acides avec un mélange de charbon de sucre et d'un peu de carbonate de soude et chauffant ensuite dans un courant de chlore. Le tungstène est volatilisé à l'état d'oxychlorure rouge, le tantale à l'état de chlorure jaunâtre et le niobium à l'état soit de chlorure jaune, soit en grande partie à l'état d'oxychlorure blanc. On peut séparer grossièrement ces trois chlorures en s'appuyant sur leurs différences de solubilité.

Séparation du tungstène et de l'étain. — L'étain est souvent associé au tungstène dans les minerais du niobium, du tantale et du titane. Ces deux corps se séparent simultanément lorsque l'on traite les acides métalliques résidus de l'attaque du bisulfate par le sulfhydrate d'ammoniaque.

En chauffant le mélange des deux oxydes dans un courant d'hydrogène à basse température, on réduit l'étain à l'état métallique et le tungstène à l'état de bioxyde ou même de tungstène métallique insoluble dans l'acide chlorhydrique; en reprenant par l'acide chlorhydrique, on dissout l'étain que l'on recherche et que l'on précipite ensuite dans la dissolution. L'oxyde de tungstène qui reste comme résidu insoluble, est grillé et pesé à l'état d'acide tungstique.

Rammelsberg a proposé une autre méthode qui consiste à chauffer le mélange des deux oxydes avec cinq à six fois son poids de chlorhydrate d'ammoniaque, jusqu'à ce que l'on n'observe plus de perte de poids. L'étain est volatilisé à l'état de chlorure et l'acide tungstique n'est pas attaqué. Pour éviter l'accès de l'humidité qui pourrait occasionner un dépôt de bioxyde d'étain sur les parois du creuset, on place celui-ci au centre d'un second creuset de plus grande dimension.

On peut encore chauffer le mélange (procédé Talbot) avec trois à quatre fois son poids de cyanure de potassium ; l'étain est ramené dans ces conditions à l'état métallique. On reprend par l'eau, qui dissout le tungstate de potasse et laisse l'étain.

Séparation du tungstène et du molybdène. — La séparation de ces deux substances est fort délicate. La méthode qui, d'après H. Rose, serait susceptible de donner les meilleurs résultats consisterait à fondre avec un alcali, reprendre par l'eau, additionner d'acide tartrique en excès et précipiter le molybdène par un courant d'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée est évaporée à sec, et calcinée, au besoin, avec un mélange de carbonate et de nitrate de soude, pour brûler l'acide tartrique ; on dose l'acide tungstique combiné aux alcalis par les méthodes connues.

Séparation du tungstène et du vanadium. — Le même procédé serait applicable à la séparation de l'acide tungstique et de l'acide vanadique ou d'un mélange d'acide molybdique et d'acide vanadique ; mais ce procédé de séparation est tout aussi imparfait que le précédent.

Dans ses recherches sur les vanadio-tungstates, W. Gibbs a dû se préoccuper de ce problème analytique. Il a trouvé des résultats assez exacts en fondant le vanadio-tungstate avec un carbonate alcalin, puis reprenant à l'ébullition par une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque, en ajoutant de temps en temps quelques gouttes d'ammoniaque pour maintenir la liqueur alcaline. Le vanadate d'ammoniaque à peu près insoluble dans un excès de chlorhydrate d'ammoniaque se dépose par le refroidissement.

W. Gibbs indique une méthode de dosage par liqueur titrée. L'acide vanadique en effet, traité par l'acide chlorhydrique concentré, dégage du chlore que l'on fait arriver dans une dissolution d'iodure de potassium. On dose l'iode libre au moyen de l'hyposulfite de soude en présence de l'amidon.

Dosage du soufre dans les sulfotungstates (Corleis). — Le dosage du soufre dans les combinaisons sulfurées du tungstène présente de grandes difficultés. Berzelius n'a jamais dosé dans les sulfosels tungstiques que le tungstène à l'état d'acide tungstique et l'alcali à l'état de sulfate. La détermination du tungstène obtenue en précipitant celui-ci à l'état de trisulfure de la dissolution du sulfosel additionné d'acide chlorhydrique et oxydation ultérieure par l'eau régale est imparfaite, parce que le trisulfure est notablement soluble dans l'eau même acidulée et le dosage des alcalis devient par cela même également incertain.

Corleis a effectué le dosage du soufre en oxydant la dissolution du sulfosel par l'eau bromée, éliminant l'acide tungstique par évaporation avec de l'acide chlorhydrique et dosant l'acide sulfurique formé à l'état de sulfate de baryte. Mais la séparation complète de l'acide tungstique exige que l'on évapore à trois ou quatre reprises la liqueur avec de l'acide chlorhydrique et qu'on maintienne le résidu pendant quelques heures à 110 ou 120 degrés.

Pour effectuer le dosage du soufre plus rapidement et en même temps avec plus de précision, Corleis a employé une méthode volumétrique. Une dissolution titrée d'iode est versée dans la dissolution du sulfosel ; il se forme de l'acide iodhydrique et le soufre est déplacé. Les liqueurs doivent être très étendues et additionnées d'un carbonate alcalin.

Pour doser le soufre dans les combinaisons insoluble de soufre et de tungstène, telles que le bisulfure ou le trisulfure, on peut griller la substance, comme l'a

fait Corleis, dans un courant d'oxygène, et recueillir l'acide sulfureux formé dans l'eau bromée où on le dose à l'état de sulfate de baryte.

Dosage du tungstène par liqueur titrée. — O. von der Pfordten (*Deuts. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 508), après avoir vérifié que la réduction de l'acide tungstique en liqueur acide, par le zinc, donnait bien le bioxyde de tungstène, comme l'avait annoncé Wöhler, a proposé d'utiliser cette réaction pour le dosage volumétrique du tungstène.

Le tungstate est dissous dans l'acide chlorhydrique (70 à 80 centimètres cubes à 27 pour 100), on chauffe au bain-marie et l'on ajoute 14 à 15 grammes de zinc aussi exempt de fer que possible Quand la solution est devenue rouge, on laisse refroidir, on verse dans une capsule de porcelaine renfermant un excès de permanganate de potasse, additionné de sulfate de manganèse et d'acide sulfurique dilué. On étend à un litre, on ajoute un excès de sulfate de fer ammoniacal et l'on titre l'excès par le permanganate :

ÉQUIVALENT, POIDS ATOMIQUE.

Équivalent. — Les tungstates naturels de protoxyde de fer, de chaux, de plomb, renferment trois fois plus d'oxygène à l'acide qu'à la base; on a adopté pour représenter leur composition la formule :

$$MO,TuO^3,$$

qui sert de définition à l'équivalent du tungstène.

La détermination de l'équivalent du tungstène revient donc à analyser l'acide tungstique, analyse qui s'effectue en le réduisant dans un courant d'hydrogène; l'augmentation de poids que subit le métal réduit, quand on le brûle dans l'oxygène, doit servir de contrôle.

C'est ainsi que la première détermination de l'équivalent du tungstène a été effectuée par Berzelius. La réduction de l'acide fournit un nombre qui, rapporté à 8 d'oxygène, est 93,9; l'oxydation du métal donnait 95,432. Moyenne : 94,66.

Ce nombre est trop élevé, comme l'ont établi les recherches ultérieures. Dumas (*Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LV, p. 143) a trouvé un nombre voisin de 92. L'acide employé pour ces déterminations provenait soit de la décomposition par la chaleur du tungstate d'ammoniaque, soit de la décomposition de ce sel dans un courant de chlore. L'acide tungstique, dit Dumas, doit être parfaitement jaune, sans trace de teinte verdâtre, car dans ce cas on trouve un équivalent beaucoup plus élevé. L'acide est toujours parfaitement jaune quand on décompose par la chaleur un tungstate d'ammoniaque en gros cristaux, que l'on dispose au fond d'une capsule de porcelaine, en couche mince et que l'on chauffe au moufle, lentement d'abord, puis au rouge vif.

L'acide ne peut être réduit par l'hydrogène dans une nacelle de platine, car le métal s'allie au platine; on ne peut se servir davantage de nacelles de

porcelaine vernie, car on trouve toujours sur les parois de celles-ci de l'oxyde de tungstène adhérent et irréductible. On doit se servir de tubes et de nacelles de biscuit.

Pour éviter l'entraînement du métal par le courant gazeux, l'acide tungstique a été chauffé en présence de l'hydrogène, tout d'abord dans un tube de verre à une température que l'on élevait peu à peu jusqu'au ramollissement du verre ; on terminait la réaction dans le tube de porcelaine au rouge vif. Les résultats obtenus ont été les suivants :

	Réduction.	Oxydation du métal.
Acide tungstique du tungstate d'ammoniaque décomposé par la chaleur.	92,00	92,40
	91,71	92,08
	92,08	92,04
Acide tungstique du tungstate d'ammoniaque décomposé par le chlore.	91,88	»
	91,81	»

La moyenne de ces nombres diffère peu de 92, nombre adopté.

Nous réunissons dans le tableau suivant les équivalents déterminés par divers expérimentateurs, soit par la méthode de réduction de l'acide tungstique, soit par d'autres méthodes.

		Moyennes.
Schneider	(*Réduction de l'acide tungstique*)............	92,03
—	(*Oxydation du métal*)......................	92,90
Marchand	(*Réduction de l'acide tungstique*)............	91,95
—	(*Oxydation du métal*)......................	92,15
Von Borch	(*Réduction de l'acide tungstique*)............	91,82
Scheibler	(*Dosage de l'eau du métatungstate de baryte*)..	91,97
Zettnow	(*Dosage du fer par liqueur titrée du tungstate ferreux*)...............................	92,04
—	(*Analyse du tungstate d'argent*).............	91,85
Roscoe	(*Réduction de l'acide tungstique et oxydation du métal*)...............................	91,92
—	(*Analyse du trichlorure*)....................	92,12

Seuls, deux expérimentateurs, Bernoulli et A. Riche, ont obtenu des nombres s'écartant beaucoup des précédents :

		Moyennes.
Bernoulli	(*Réduction de l'acide tungstique et oxydation du métal*).	93,4
Riche	— — —	87,07

Remarquant que les rapports entre l'oxygène de la base et celui de l'acide sont très variés dans les tungstates et en désaccord suivant lui avec la loi des proportions définies, remarquant en outre que l'étude générale des propriétés et de la constitution de ces sels établit une analogie entre les acides polybasiques, tels que l'acide phosphorique, et l'acide tungstique, Persoz (*Ann. de chim. et de phys.* (4), t. I, p. 93) a proposé la formule TuO^5, correspondant à la valeur numérique $Tu = 153,3 = 5/3 \times 92$.

On aurait alors pour les formules des combinaisons tungstiques :

Oxyde....................	TuO^3
Acide....................	TuO^5
Tungstates....	TuO^5,MO,HO $TuO^5,2\,MO$
Métatungstates..	$(TuO^5)^2MO,HO$

Persoz s'appuyait pour proposer l'adoption de ces formules sur des analyses fautives de quelques tungstates d'ammoniaque et sur une interprétation erronée des analyses antérieurement faites par Scheibler et Marignac.

Les recherches si précises de Roscoe et la détermination des densités de vapeurs des composés chlorés du tungstène ne laissent aucun doute sur la formule TuO^3 qu'il convient d'adopter.

Poids atomique. — La densité de vapeur du chlorure violet de tungstène et son analyse conduisent à assigner à ce corps la formule $TuCl^6$ correspondant à un poids moléculaire égal à 397. Le symbole Tu ou W a donc une valeur numérique double de celle du symbole Tu ou W; les déterminations faites par Roscoe dans ses études sur l'hexachlorure conduisent au poids atomique :

$$Tu \text{ ou } W = 184,25.$$

Le nombre adopté est 184.

La chaleur spécifique du tungstène, déterminée par Regnault sur un échantillon dont la pureté et l'état physique sont d'ailleurs assez mal définis, vérifie cette conclusion. On a en effet:

$$184 \times 0,0334 = 6,14.$$

La formule $TuCl^6$ définit le tungstène comme un élément hexavalent; la formule de l'anhydride tungstique devient alors TuO^3 ($O=16$) et l'on peut admettre l'existence d'un hydrate normal ou acide *orthotungstique* $Tu(OH)^6$, dont nous ne connaissons d'une façon certaine qu'un anhydride :

$$TuO^2(OH)^2.$$

On peut dès lors envisager l'acide métatungstique comme un anhydride d'un acide polytungstique $4\,TuO^2(OH)^2$.

Les acides mixtes renfermant du tungstène peuvent être rattachés de même à des acides polytungstiques.

ÉTAT NATUREL.

On trouve dans la nature l'acide tungstique et quelques-uns de ses sels, notamment les sels de chaux, de fer et de manganèse, et le tungstate de plomb.

L'acide tungstique anhydre (*tungstite* ou *wolframine*) se rencontre sous la forme d'une matière terreuse jaune ou d'un jaune verdâtre accompagnant quelquefois le wolfram (tungstate de fer et de manganèse), par exemple à Saint-Léonard près Limoges. On n'a jamais trouvé dans la nature de cristaux d'acide tungstique.

Récemment, Carnot a trouvé à Meymac (Corrèze) une matière amorphe jaunâtre ou brune formant un enduit à la surface de cristaux de quartz ou de schéelite. C'est un acide tungstique hydraté qui, défalcation faite d'une petite quantité de schéelite inaltérée et d'oxyde de fer hydraté, constituerait l'hydrate $TuO^3,2HO$. Cette matière renfermait aussi un peu d'acide tantalique (1,05 pour 100).

Cette substance et la précédente sont évidemment des produits d'altération des tungstates naturels de chaux et de fer.

Le *wolfram* (tungstate de fer et de manganèse) est le minerai le plus abondant du tungstène. Prismes orthorhombiques de 101° 5′ d'après Rose, ou

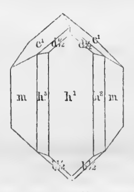


Fig. 10.

prismes rhomboïdaux obliques de 101 degrés d'après Descloizeaux. La figure 10 représente, d'après Descloizeaux (*ann. de chim. et de Phys.* (3), t. XXVIII, p. 163; (4), t. XIX, p. 168) le wolfram de Chanteloube (près Limoges). Les faces dominantes sont :

$$m, h^1, h^3, e^1, d^{1/2}, b^{1/2}.$$

Le wolfram est opaque et présente un éclat métalloïde, une couleur noire ou brune. La poussière est d'un brun rouge.

$$D = 7{,}1 \text{ à } 7{,}55.$$

On le trouve principalement aux environs de Limoges, à Chanteloube, et en Bohême à Schlaggenwald, Zinnwald, à Freyberg (Saxe). En masses volumineuses, facilement clivables suivant g^1 ou en petits cristaux associés au quartz, au bismuth natif, la cassitérite, le tungstate de chaux, la pyrite.

Le wolfram est un tungstate de protoxyde de fer et de manganèse (1) dans lequel le rapport du protoxyde de fer au protoxyde de manganèse varie de :

$$\frac{m}{n} = \frac{1}{7} \quad \text{à} \quad \frac{m}{n} = \frac{7}{1}.$$

	I	II	III	IV
Acide tungstique..........	76,20	75,90	76,00	75,83
Protoxyde de fer..........	5,60	9,62	18,33	19,32
Protoxyde de manganèse....	17,94	13,96	5,67	4,84
Chaux....................	»	0,48	»	»
	99,74	100,05	100,00	99,99

I. Zinnwald (Bernoulli).
II. Zinnwald (Ebelmen).
III. Chanteloube. D = 7,437 (Schaffgotsch).
IV. Chanteloube. D = 7,48-7,51 (Kerndt).

On trouve en outre de petites quantités de silice et d'acide niobique ou tantalique (2).

Le tungstate de protoxyde de manganèse pur (*Hübnerite*) en petits cristaux bruns, dérivant d'un prisme orthorhombique de 105 degrés a été trouvé dans le Névada (États-Unis) :

$$D = 7{,}14.$$

Acide tungstique............	76,4
Protoxyde de manganèse.......	23,4
	99,8

Le tungstate de chaux (*scheelite*, *tungstein*, *schwertein*) se rencontre en octaèdres quadratiques à Zinnwald et à Schlaggenwald, en Bolivie et à Traver-

(1) D'après Schaffgotsch (*Ann. de chim. et de phys.* (3), t. II, p. 532) le tungstène devait exister dans le wolfram à l'état de bioxyde parce que, dans l'analyse de ce minerai, il obtenait un excès de poids de 5 à 6 centièmes quand il dosait le tungstène à l'état d'acide tungstique. Wöhler était d'ailleurs arrivé aux mêmes conclusions parce que l'action du chlore sur le wolfram lui donnait un composé chloré qu'il croyait être un bichlorure.

Ebelmen (*Ann. de chim. et de phys.* (3), t. VIII, p. 505) a fait remarquer que cette opinion ne pouvait être admise, car l'acide chlorhydrique bouillant attaque le wolfram en laissant un résidu d'acide tungstique, sans qu'il y ait dégagement d'hydrogène. L'analyse du wolfram de Limoges ou de Zinnwald lui a fourni, d'autre part, un rapport très voisin de $^1/_3$ entre l'oxygène des bases et l'oxygène de l'acide.

(2) Nous ne donnons ici que quelques analyses destinées à montrer la variabilité du rapport du fer au manganèse. On trouvera dans le mémoire de Bernoulli (*Pogg. Ann.*, t. CXI) un relevé très étendu des analyses du wolfram.

salla (Piémont); les figures 11 et 12 représentent, d'après Descloizeaux (*Manuel de minéralogie*), les cristaux de Schlaggenwald et de Zinnwald.

b^1b^1..............	107°18′
a^1a^1.............	100°40′

C'est l'octaèdre aigu b^1 qui domine dans les cristaux de Zinnwald; mais l'octaèdre b^2 est plus développé dans les cristaux de Schlaggenwald.

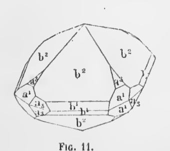


Fig. 11.

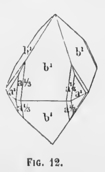


Fig. 12.

Les cristaux sont blancs, gris ou jaunâtres, translucides et rarement transparents. L'éclat est adamantin.

D = 5,9 à 6,076.

	I	II	III	IV
Acide tungstique..........	80,417	77,7	78,61	80,70
Chaux....................	19,400	17,6	21,56	19,25
	99,817	95,3	100,20	99,95

I. Berzelius, *Schweigger's Journ.*, t. XVI, p. 488 (1816).
II. Klaproth.
III. Rammelsberg, *Pogg. Ann.*, t. LXXVII (1849), Handbuch der Mineralchemie.
IV. Bernoulli, *Pogg. Ann.*, t. CXI, p. 607.

Des cristaux très purs de Framont analysés par Delesse contenaient :

Acide tungstique......	80,35
Chaux..............	19,40
	99,75

La formule CaO,TuO^3 correspond à :

Acide tungstique......	80,56
Chaux..............	19,44
	100,00

Le *tungstate de plomb* (*stolzite*) est beaucoup plus rare que les minéraux précédents.

Il cristallise en octaèdres quadratiques (fig. 13).

b^1b^1 à la base......	114° 54′
b^1b^1 au sommet.....	106° 50′

Éclat résineux. La couleur est jaune, verdâtre ou brune. D = 7,87-8,13.

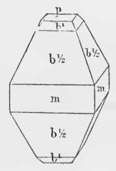


Fig. 13.

Une analyse de Kerndt effectuée sur des cristaux de Zinnwald a donné :

Acide tungstique....................	51,736
Oxyde de plomb.................. .	45,993
Chaux..............................	1,397
Protoxydes de fer et de manganèse.....	0,471
	99,597

On a trouvé à La Paz (Californie) et au Chili un tungstate de chaux et de cuivre, la *cuproschéelite*, en petits grains cristallins d'un vert foncé. La formule des cristaux analysés par Whitney est sensiblement

$$CuO,TuO^3 + 2CuO,TuO^3.$$

Acide tungstique.............	79,69
Oxyde de cuivre..............	6,77
Protoxyde de fer............	0,31
Chaux.......................	10,95
Eau........................	1,40
	99,12

BIBLIOGRAPHIE

Anthon. — *Journ. für prakt. Chem.*, VIII, 399 ; IX, 6, 337 ; *Berzelius Jahr.*, XVIII, 131.

Bernoulli. — Sur le wolfram et quelques-unes de ses combinaisons. *Pogg. Ann.*, CXI, 573 (1860).

Berzelius. — *Traité de chimie. Pogg. Ann.*, IV, 147.
— Sur les sulfosels. *Pogg. Ann.*, VIII, 267.
— Sur la composition et la capacité de saturation de l'acide tungstique. *Schweig. Journ.*, XVI, 476 ; *Ann. de chim. et de phys.* [2], XVII, 13.

Blomstrand. — Faits pour servir à l'histoire des chlorures de tungstène. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXXII, 408 (1861); *Répertoire de chimie pure*, IV, p. 52 ; *Journ. für prakt. Chem.*, LXXXIX, 230.

Von Borch. — *Jahresb. für*, 1851, 344.

Caron. — Des effets produits par l'introduction des métaux du wolfram dans la fabrication du bronze, de la fonte et de l'acier. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXVIII, 143 (1863).

Corleis. — Sur les composés sulfurés du tungstène. *Liebig's Ann. der Chemie*, CCXXXII, 244.

Cossa. — Sur le molybdate de cérium. *Compt. rend.*, CII, 1315 ; *Mém. della R. Acad dei Lincei* [4], II.

Cossa et Zecchini. — Sur le tungstate de didyme. *Atti della R. Acad. dei Lincei*, III, 17.

H. Debray. — Sur la production de l'acide tungstique et de quelques tungstates cristallisés. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, LV, 287 (1862).
— Note sur les chlorures de tungstène. *Comptes rendus*, LX, 820.

Descloizeaux. — Nouvelles recherches cristallographiques et optiques sur le wolfram. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XIX, 168.

P. Didier. — Sur les tungstates et chlorotungstates de cérium. *Comptes rendus*, CII, 823 (1886) ; *Annales scientifiques de l'École normale supérieure* (3) IV (1887).

Dumas. — Mémoire sur les équivalents des corps simples. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LV, 129.

Ebelmen. — Note sur la composition du wolfram. *Ann. de chim. et de phys.* [3], VIII, 505.

H. de Flemming. — Sur quelques combinaisons du thallium. *Zeitsch. für Chem.*, n. s., II, 292, et *Bull. de la Soc. chim.*, X, 235.

Forcher. — Sur les combinaisons du tungstène. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXXVI, 408 ; *Bull. de la Soc. chim.* (1863), 197.

Franz. — Sur la richesse des dissolutions de tungstate neutre de soude. *Journ. für prakt. Chem.* [2], IV, 238 ; *Bull. de la Soc. chim.*, XVI, 358.

M. Fremery. — Sur l'acide arséniotungstique. *Deuts. Chem. Gesell.*, XVII, 296 ; *Bull. de la Soc. chim.*, XLII, 457 (1884).

Geuther et Forsberg. — Sur les tungstates cristallisés et particulièrement le wolfram artificiel. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXX, 270.

W. Gibbs. — Sur des acides inorganiques complexes. *Deuts. Chem. Gesell.*, V, 801 (1872) ; XIX, *Rép.*, 55 ; *Proceedings of the American Academy*, XV, 1, et XVI, 109 ; *Amer. Chem. Journ.*, III, 516 ; V, 361 ; VII, 236.

Gmelin-Kraut. — *Handbuch der Chemie ; anorg. chem.*, II, 2 abst. 86.

R. Godeffroy. — Sur les silicotungstates de cœsium et de rubidium. *Deut. Chem. Gesell.*, IX, 1363, et *Bull. de la Soc. chim.*, XXVII, 560 (1877).

Graham. — Sur les propriétés de l'acide silicique et d'autres acides colloïdes. *Ann. de chim. et de phys.* [4], III, 121.

I. Groth et Arzruni. — Sur les formes cristallines et les propriétés optiques du wolfram et de ses rapports avec la colombite. *Pogg. Ann.*, CLI, 235.

A. Högbom. — Sur quelques tungstates doubles de sodium et des terres rares (*Correspondance de M. Clève*). *Bull. de la Soc. chim.*, XLII, 2 (1884).

F. Jean. — Sur la préparation du tungstène et la composition du wolfram. *Comptes rendus*, LXXXI, 95 (1875).

D. Klein. — Sur les acides borotungstiques. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXVIII, 350.
— Sur l'acide tungstique soluble et sur son analogie avec l'acide paratungstique. *Bull. de la Soc. chim.*, XXXVI, 643 (1881).

D. Klein. — De l'action des acides tellureux et tellurique sur les paratungstates. *Bull. de la Soc. chim.*, XLII, 169 (1884).

G. von Knorre. — Sur les tungstates de baryum, de strontium et de calcium. *Deut. Chem. Gesell.*, XVIII, 326, et *Bull. de la Soc. chim.*, XLV, 363.

— Contribution à la connaissance des paratungstates. *Deut. Chem. Gesell.*, XIX, 819, et *Bull. de la Soc. chim.*, XLVI, 52.

— Faits pour servir à l'histoire des combinaisons du tungstène. *Journ. für prak. Chem.* [2], XXVII, 49, et *Bull. de la Soc. chim.*, XLI, 625.

Laurent. — Sur les boratos de potasse et de soude et sur le tungstate de tungstène et de potasse. *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXVII, 215.

— Recherches sur les tungstates. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXI, 54 (1847).

J. Lefort. — Action des acides organiques sur les tungstates de soude et de potasse. *Ann. de chim. et de phys.* [5], IX, 93.

— Recherches chimiques sur les tungstates des sesquioxydes terreux et métalliques. *Comptes rendus*, LXXXVII, 748 (1879).

— Recherches chimiques sur les tungstates. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XV, 321.

— Recherches sur les tritungstates *Ann. de chim. et de phys.* [5], XVII, 470.

Le Guen. — Amélioration des fontes par l'addition du wolfram. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXIX, 280 (1863).

Lotz. — Recherches sur les tungstates. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLIII, 246 (1855), et *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCI, 49.

Malaguti. — Sur l'existence d'un oxyde et d'un chlorure intermédiaire de tungstène. *Ann. de chim. et de phys.* [2], LX, p. 271 (1835).

Marchand. — Sur le poids équivalent du wolfram. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXVII, 263.

Marguerite. — Sur de nouvelles séries de combinaisons des acides tungstiques avec les alcalis. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XVII, 475, et *Journ. de Pharm. et de Chim.* [3], VII, 222.

Marignac. — Recherches chimiques et cristallographiques sur les tungstates, les fluotungstates et les silicotungstates. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXIX.

— Recherches sur les acides silicotungstiques et Note sur la constitution de l'acide tungstique. *Ann. de chim. et de phys.* [4], III, 5.

Manross. — Sur la production artificielle du tungstate de chaux cristallisé. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXI, 243.

— Recherches sur la production artificielle de quelques minéraux cristallisés. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXXII, 348.

Michel. — Sur quelques tungstates cristallisés. *Bull. de la Soc. minéralogique de France*, II, 142 (1879).

Nordenskjöld. — Contribution à la connaissance de quelques oxydes. *Pogg. Ann.*, CXIV, 612 (1861).

J. Persoz. — Recherches sur la composition du minerai de tungstène. *Comptes rendus*, XXXIV, 135.

— Étude sur les tungstates et sur l'équivalent du tungstène. *Ann. de chim. et de phys.* [4], I, 93.

O. von der Pfordten. — Sur la réduction des combinaisons tungstiques. *Deut. Chem. Gesell.*, XVI, 508.

J. Philipp et P. Schwebel. — Sur le bronze de tungstène. *Deut. Chem. Gesell.*, XII, 2234, et *Bull. de la Soc. chim.*, XXXIV, 553 (1880).

J. Philipp. — Sur le bronze de tungstène. *Deut. Chem. Gesell.*, XV, 499, et *Bull. de la Soc. chim.*, XXXVIII, 253 (1882).

A. Riche. — Recherches sur le tungstène et ses composés. *Ann. de chim. et de phys.* [3], L, 5 (1857).

Roscoe. — Recherches sur le tungstène. *Proceedings of the lit. and philos. Soc. of Manchester*, 23 janv. 1872; *Chem. News*, XXV, 61; *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXII, 367; *Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 209 (1872).

Schaffgotsch. — Analyse du wolfram. *Ann. de chim. et de phys.* [3], II, 532.

Scheibler. — Recherches sur quelques tungstates et sur quelques combinaisons de l'oxyde de tungstène. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXIII, 273; *Répertoire de chimie pure*, 254 (1852); *Journ. für prakt. Chem.*, LXXX, 204.

— Acides phosphotungtiques. *Deut. Chem. Gesell.*, V, 801, et *Bull. de la Soc. chim.*, XIX, 23.

R. Schneider. — *Journ. für prakt. Chem.*, L, 152; *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXVII, 263.

R. Schœffel. — Dosage du chrome et du tungstène dans l'acier et dans leurs alliages avec le fer. *Deut. Chem. Gesell.*, XII, 1863 ; *Bull. de la Soc. chim.*, XXXIV, 616 (1880)

R. Shœffel. — Analyse du wolfram. *Journ. für prakt. Chem.*, XLIX, 321.

Schultze. — Sur les sels cristallisés des acides molybdique et tungstique et sur la séparation des acides molybdique et chromique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXVI, 49.

Sprenger. — Acide phosphotungstique. *Journ. für prakt. Chem.* [2], XXII, 418; *Bull. de la Soc. chim.*, XXXVI, 221.

N. Teclu. — Action du pentachlorure de phosphore sur l'anhydride tungstique. *Liebig's Ann. der Chem.*, CLXXXVII, 255; *Bull. de la Soc. chim.*, XXIX, 508 (1878).

R. Thalén. — Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVIII, 202.

Uelsmann. — Uber Selenvorbind. Göttingen (1860), XXXV; *Jahresbericht für* 1860, 92.

Uhrlaub. — Combinaison de quelques métaux avec l'azote. Göttingen (1859); 30; *Gmelin-Kraut's Handbuch der Chem.*, II, 114.

Ullik. — Sur quelques combinaisons de l'acide tungstique. *Journ. für prakt. Chem.*, CIII, 147 (1868); *Bull. de la Soc. chim.*, XI, 50.

O. Widmann. — Sur quelques sels ammoniacaux d'argent. *Bull. de la Soc. Chim.*, XX, 64.

Wöhler. — Sur le tungstène. *Pogg. Ann.*, II, 345.

— Sur le tungstène. *Ann. de chim. et de phys.* [2], XXIX, 46 (1825).

— Sur les combinaisons amidées du tungstène. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXIII, 190; *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXIX, 187.

— Sur les azotures de tungstène et de molybdène. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CV, 258.

— Sur le tungstène métallique et sur le molybdène. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCIV, 255.

Wöhler et Michel. — Alliage du tungstène avec l'aluminium. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXV, 102.

Wöhler et Wright. — Phosphures de tungstène. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXIX, 244.

Wright. — Sur une nouvelle méthode pour obtenir le tungstate de tungstène et de soude. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXIX, 221 (1851).

E. Zettnow. — Faits pour servir à l'histoire du tungstène et de ses combinaisons. *Pogg. Ann.*, CXXX, 16 et 634; *Bull. de la Soc. chim.*, VIII, 37 et 174 (1867).

TABLE DES MATIÈRES

NIOBIUM.

TANTALE.

TUNGSTÈNE.



FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES

12272. — BOURLOTON. — Imprimeries réunies, A, rue Mignon, 2, Paris.